



Ciències Ambientals



Grup de Tècniques
de Separació en Química
UAB

UAB

Universitat Autònoma
de Barcelona

Estudi de la capacitat del suro com a bioadsorbent alternatiu per l'Arsènic i l'Antimoni

TREBALL DE FI DE GRAU CIÈNCIES AMBIENTALS

(Juny, 2017)

Estefanía Fernández Moreno
Juan Oller Egea

TUTORES:

Cristina Palet Ballús

Montserrat López Mesas

Almudena Hierro Gutiérrez





Estudi de la capacitat del suro com a bioadsorbent alternatiu per l'Arsènic i l'Antimoni.

Autors: Ivan Oller Egea i Estefanía Fernández Moreno

Tutores: Cristina Palet Ballús, Montserrat López Mesas i Almudena López Hierro.

Bellaterra, Catalunya . Juny 2017

Universitat Autònoma de Barcelona

ÍNDEX

Figures	I
Taules	II
Acrònims	III
Equacions	III
Agraïments	IV
Prefaci:	V

CAPÍTOL I

1. Antecedents	1
1.1 La importància de l'aigua	1
1.2 Contaminació de l'aigua per metalls pesants i metal·loides	2
1.2.1 Antimoni	3
1.2.1.1 Propietats	4
1.2.1.2 Fonts d'antimoni al medi ambient	4
1.2.1.3 Ecotoxicologia i efectes a la salut	7
1.2.2 Arsènic	9
1.2.2.1 Propietats	9
1.2.2.2 Fonts d'arsènic al medi ambient	10
1.2.2.3 Ecotoxicologia i efectes a la salut	12
1.3 Marc legal i normatives	14
1.3.1 Unió Europea i Organització Mundial de la Salut (OMS)	14
1.1.1 Legislació estatal	15
1.1.2 Legislació autonòmica i local (Catalunya)	17
1.1.3 Comparació de les normatives	17
1.4 Tècniques per a l'eliminació d'arsènic i antimoni de l'aigua	17
1.4.1 Tècniques de depuració <i>convencionals</i>	18
1.4.2 Tècniques de depuració alternatives	19
1.4.2.1 Adsorció	21
1.4.2.2 Bioadsorció	23
1.5 Suro	26
1.5.1 Propietats fisio-químiques del suro	26
1.5.2 Les suredes	28
1.5.2.1 Potencial socioeconòmic	29
1.5.2.2 Potencial ecològic	32
2. Justificació	35
3. Objectius	36

CAPÍTOL II

4. Metodologia	37
4.1 Diagrama metodològic del projecte	37
4.1.1 Materials i reactius	39
4.1.2 Fitxes tècniques dels equips	40
4.1.3 Procediment experimental	48
4.1.3.1 Activitat I: Pretractament del suro	48
4.1.3.2 Activitat II: Capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i antimoni	49
4.1.3.3 Activitat III: Interferències en l'adsorció entre As i Sb	50
4.1.3.4 Activitat IV: Determinació de la influència del pH	51
4.1.3.5 Activitat V: Determinació de la influència de la temperatura	52
4.1.3.6 Activitat VI: Interferències en l'adsorció pels anions	53
4.1.3.7 Activitat VII: Procés d'adsorció	54
4.1.3.8 Activitat VIII: Anàlisi de les mostres (ICP-MS)	54
4.1.3.9 Activitat IX: Estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro	56
5. Programació	57

CAPÍTOL III

6. Resultats i discussió	58
6.1 Capacitat d'adsorció del suro	58
6.2 Estudi de la influència del pH	61
6.3 Estudi de la influència de la temperatura	64
6.4 Interferències d'anions	66
6.5 Espectre IR del suro	68
6.6 Interpretació dels resultats	73

CAPÍTOL IV

7. Conclusions	74
8. Propostes de millora	75
8.1 Estratègies	75
8.2 Fitxes d'actuació	77

CAPÍTOL V

9. Pressupost	85
10. Petjada de carboni	87
11. Article científic	89
12. Annex	101
Bibliografia	104

Figures

CAPÍTOL I

Figura 1.1 Metal·loides a la taula periòdica dels elements (Font: Basarte et al., 2008)	2
Figura 1.2. Metalls pesants al Rio Tinto, Huelva	3
Figura 1.3. Antimoni elemental.....	3
Figura 1.4. Cicle de l'Antimoni, fonts naturals i antròpiques. Elaboració pròpia.....	5
Figura 1.5. Producció mundial d'antimoni l'any 2015. (Font: Elaboració pròpia a partir de dades d'USGS i BGS)	6
Figura 1.6. Arsènic elemental.....	9
Figura 1.7. Cicle de l'arsènic, fonts naturals i antròpiques. Elaboració pròpia.	11
Figura 1.8. Distribució mundial d'aqüífers contaminats per arsènic (Smedley et. al, 2005)	12
Figura 1.1.9. Esquema d'un aiguamoll artificial	20
Figura 1.10. Esquema d'una barrera reactiva permeable	21
Figura 1.11. Condicions bàsiques d'adsorció (Worch et al., 2012)	22
Figura 1.12. Esquema del procés de bioadsorció i desorció.	24
Figura 1.13. Esquema del procés de saturació del bioadsorbent. Elaboració pròpia.	25
Figura 1.14. Ampliació d'un tall tangencial de l'estructura del suro (Font: Pereira et al., 2007).	26
Figura 1.15. Composició del suro (Font: Elaboració pròpia en base a Silva et al., 2005).....	27
Figura 1.16. Estructura química de la suberina (Silva et al., 2005)	27
Figura 1.17. Distribució de <i>Quercus suber</i> L. a la mediterrània. Font: (Bugalho et al., 2011). 29	
Figura 1.18. Cicle de vida del suro. (Font: Rives et al., 2012).....	30
Figura 1.19. Estrats en la sureda del Parque Nacional de los Alcornocales de Càdiz	32
Figura 1.20. Comparació del ACV per la producció de 1 tona de suro i GAC respectivament....	33
Figura 1.21. Balanç de CO ₂ per la producció de 1 tona de suro a Catalunya (Font: Riva et al., 2013)	34

CAPÍTOL II

Figura 4.1 Aspecte del suro granulat després del pretractament.....	48
Figura 4.2 Agitació dels tubs amb suro i mostra	54
Figura 4.3. Filtració del sobrenedant.	54

CAPÍTOL III

Figura 6.1 Capacitat d'adsorció del suro* per As (III) i As (V) en presència d'interferències de Sb (III) i Sb (V).	58
Figura 6.2 Capacitat d'adsorció del suro* per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències d'As (III) i As (V).	59
Figura 6.3 Comparació de la capacitat d'adsorció per arsènic i antimoni i les interferències entre ells.....	59
Figura 6.4 Rendiments d'adsorció (%) respecte a la diferència de concentracions abans i després de l'adsorció en una proporció 1:1000 (p adsorbat: p adsorbent).....	60
Figura 6.5 Corba de pH per l'adsorció d'As (III) i As (V)	61
Figura 6.6 . Corba de pH per l'adsorció de Sb (III) i Sb (V).....	62

Figura 6.7 Corba de pH de l'arsènic (1) amb el diagrama de distribució d'espècies de l'arsènic segons el pH on a) correspon al As(III) i b) a As(V).....	63
Figura 6.8 Corba de pH de l'antimoni (2) amb el diagrama de distribució d'espècies de l'antimoni per als estats d'oxidació Sb(III) i Sb(V) segons el pH.....	63
Figura 6.9 Capacitat d'adsorció per antimoni (III) i (V) a 45°C.....	64
Figura 6.10 Capacitat d'adsorció del suro* per As (III) i As (V) en presència d'interferències per anions	66
Figura 6.11 Capacitat d'adsorció del suro* per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències per anions.	67
Figura 6.12 Caracterització dels principals grups funcionals de l'espectre ATR-FTIR del suro. ...	69
Figura 6.13 Espectre ATR-FTIR del suro refinat. Les línies verticals representen els components majoritaris (S:Suberina, L:Lignina, P:Polisacàrids) (García et al., 2010)	70
Figura 6.14 Identificació dels principals components a l'espectre ATR-FTIR del suro (Elaboració pròpia en base a García et al., 2010).....	70
Figura 6.15 Comparació dels espectres ATR-FTIR del suro pretractat amb HNO ₃ i suro sense pretractament.	71
Figura 6.16 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro abans i després de l'adsorció arsènic en ambdós estats d'oxidació.....	72
Figura 6.17 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro abans i després de l'adsorció d'antimoni en ambdós estats d'oxidació.....	72

CAPÍTOL V

Figura 12.1 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro amb les interferències de Sb i As.	101
--	-----

Taules

CAPÍTOL I

Taula 1.1. Casos de països afectats per altes concentracions d'arsènic en aigües subterrànies. Elaboració pròpia en base a Smedley et. al, 2005	11
Taula 1.2. Patologia segons el tipus d'intoxicació per As. Elaboració pròpia a partir de les dades publicades per (Suárez et al, 2004)	13
Taula 1.3. Nivells guia establerts per la OMS i UE en mg/L. (Font: Elaboració pròpia a partir d'OMS, i UE)	15
Taula 1.4. Paràmetres a usar en la detecció de Sb i As en aigües. (Font: elaboració pròpia a partir del BOE, Real Decreto 1798/2010).....	16
Taula 1.5. Tècniques convencionals d'eliminació de Sb i As	18

CAPÍTOL II

Taula 4.1 Material adsorbent i espècies d'adsorbat utilitzades	39
Taula 4.2 Activitats pel procediment experimental	48
Taula 4.3 Solucions d'interferències entre As (III), As (V) i Sb (III), Sb (V).....	51
Taula 4.4 Proporcions per a la realització de 50ml solucions de solucions tamponades a 5,6 de 10ppm en l'Antimoni i 6,1ppm d'arsènic. Amb una relació 1:200 (adsorbat:interferent)	53

CAPÍTOL IV

Taula 8.1 Estratègies i accions de les propostes de millora	76
---	----

Taula 8.2 Criteris utilitzats per definir la prioritat de les propostes de millora	76
Taula 8.3 Termini d'implantació de les propostes de millora.	77

CAPÍTOL V

Tabla 10.1 Petjada de carboni del projecte.	87
Tabla 12.1 Resultats d'adsorció per As.	102
Tabla 12.2 Rendiments d'adsorció per As.....	102
Tabla 12.3 Resultats d'adsorció per Sb	103
Tabla 12.4 Rendiments d'adsorció per Sb.....	103

Acrònims

AAAS: American Association for the Advancement of Science.

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

BGS: British Geological Survey.

EDAR: Estació de Depuració d'aigües Residuals.

IFN: Inventari Forestal Nacional

OMS: Organització Mundial de la Salut

UNICEF: United Nations Children's Fund.

UPC: Universitat Politècnica de Catalunya.

USEPA: United States Environmental Protection Agency.

USGS: United States Geological Survey.

WHO: World Health Organization

Equacions

$$1) \quad C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$2) \quad \text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{\text{base}}{\text{àcid}}\right)$$

$$3) \quad Q = c \cdot m \cdot \Delta t$$

Agraïments

Aquest treball de fi de grau s'ha pogut realitzar gràcies a les tutores del projecte; la Dra. Cristina Palet Ballús, la Dra. Montserrat López Mesas i la Dra. Almudena Hierro Gutiérrez. S'agraeixen tan el seu coneixement científicotècnic com la seva amabilitat i constant supervisió de les activitats realitzades.

L'aplicació dels seus punt de vista, consells i ajudes han permès millorar la qualitat d'aquest projecte.

Tanmateix, s'agraeix també a tot el personal del grup de tècniques de separació (GTS) per la prestació dels seus laboratoris, material i la seva ajuda; però en especial agraïm al Manel Domínguez per la seva paciència i dedicació, sense ell aquest treball no hauria estat possible.

Finalment, es dediquen també unes paraules a l'Iris, per la seva ajuda en la realització de la mesura de l'espectre d'infraroig (IR) del suro mitjançant la tècnica ATR-FTIR.

Prefaci:

Les preocupacions sobre els metalls pesats i metal·loides presents a l'aigua han fomentat la investigació sobre els seus efectes sobre la salut i el medi ambient; així com la recerca de tècniques efectives i econòmiques per extreure'ls.

L'objecte d'estudi d'aquest projecte són les aigües contaminades per arsènic i/o antimoni en ambdós estats d'oxidació (III i V) i la investigació del suro com a bioadsorbent sostenible i econòmic capaç d'eliminar-los de l'aigua.

Per fer-ho, s'analitza la capacitat d'adsorció inicial del suro per l'arsènic i l'antimoni, així com les variacions que es poden produir per les interferències entre ells. També es determina la influència d'algunes variables com el pH i la temperatura. Per tal de reproduir les condicions reals dels cabals a tractar s'han avaluat interferències per diferents anions. Finalment s'ha fet un anàlisi de l'estructura del suro i dels seus grups funcionals.

Per concloure, després d'analitzar els resultats, es descarta l'ús del suro com a bioadsorbent per l'arsènic en ambdós estats d'oxidació. En canvi, el suro esdevé un potencial bioadsorbent selectiu per l'antimoni (III), el qual per assolir la màxima selectivitat, el pH resulta ser una variable molt important

1. Antecedents

A continuació s'introdueixen els conceptes clau d'aquest projecte, així com la relació entre ells.

1.1 La importància de l'aigua

L'aigua és un recurs natural indispensable per als éssers vius, amb unes propietats i característiques úniques per a la vida. És un dels elements més abundants del planeta ja que ocupa aproximadament el 75% de la superfície terrestre. Tot i això, l'aigua dolça fàcilment disponible per al consum és inferior al 2% respecte a la quantitat total (Luffiego et al., 2005).

Al llarg dels anys la demanda d'aigua s'ha vist incrementada de forma considerable. Els motius principals han estat l'explosió demogràfica, l'ús intensiu per part de l'agricultura i el consum industrial. A més, els nivells actuals de contaminació causada per l'acció antròpica han tingut un greu impacte en la seva disponibilitat. El conjunt d'aquestes variables ha fet que l'aigua esdevingui un bé molt preuat per la seva escassetat (Bonafeu et al., 2005).

Actualment el 18% de la població mundial no té accés a fonts segures d'aigua potable i un 40% de la població no té sistemes de depuració de cap tipus. Això fa que cada 15 segons mori una persona al món per una malaltia associada al consum d'aigua contaminada (UNICEF, 2003).

El cicle natural d'aquest recurs compta amb una certa capacitat autodepurativa i això l'ha convertit, en moltes ocasions al llarg del temps, en el perfecte abocador per a moltes indústries, les quals a partir de la revolució industrial van augmentar considerablement la contaminació del recurs en qüestió. És per aquest motiu que a partir de l'aprovació de la *Ley de Aguas* (1985) s'inicia un nou període a Espanya on és comença a posar especial èmfasi al control dels contaminants abocats a les aigües. Al 1995 es va aprovar la *Directiva 91/271* sobre la depuració d'aigües residuals urbanes, la qual va permetre la construcció de més de 1.000 EDARS (Hispagua, 2012). No obstant cal remarcar que, encara que moltes indústries es troben dins el marc legal, es segueixen generant contaminants derivats dels processos industrials; que en moltes ocasions poden ser alliberats al medi natural mitjançant males pràctiques o accidents. Qualsevol indústria, empresa o institució que està en contacte amb contaminants cal que els tracti de la forma corresponent per tal de garantir la correcta gestió del residu.

concentració de l'element tòxic a mida que es puja en la xarxa tròfica) (Barlaz et al., 1996).

El sector de la mineria és un dels camps més problemàtics: les mines a cel obert són un autèntic perill ja que les reaccions que es produeixen causen una disminució del pH, el qual pot comportar una acidificació del medi de fins a pH 1 i una major mobilitat d'aquests elements tòxics. D'altra banda, els lixiviats de la mineria i contenen un gran nombre d'espècies contaminants com metalls pesants, arsènic,



Figura 1.2. Metalls pesants al Rio Tinto, Huelva
(Font: Ambientum, 2009)

cianur. Per aquest motiu els rius propers a explotacions mineres actives o abandonades solen tenir tons de diversos colors en funció del metall o metalls alliberats; per exemple tons vermellorsos tal com mostra la Figura 1.2 deguts a espècies de ferro (Madigan, 2009).

La preocupació sobre els metalls pesants i metal·loides presents al medi aquàtic ha fomentat la investigació sobre els seus efectes, així com tècniques per extreure'ls de l'aigua. Aquest projecte es centra en dos metal·loides problemàtics com són l'**Antimoni** (Sb) i l'**Arsènic** (As). A continuació, s'explicaran les característiques i problemàtiques principals dels dos elements estudiats.

1.2.1 Antimoni

L'antimoni, descobert per l'alquimista Basil Valentine (1565-1524), és un metal·loide representat pel símbol Sb; amb un pes atòmic de 121,760 g/mol. Li correspon el nombre atòmic 51 a la taula periòdica. Com es pot veure a la Figura 1.3, l'aspecte en estat pur d'aquest semimetall és sòlid, cristal·lí i de color blanc platejat. Presenta una conductivitat elèctrica i tèrmica baixa i s'evapora a baixes temperatures. Es caracteritza per la seva similitud amb els metalls en l'aspecte i a les propietats físiques que té, però químicament es comporta com un no metall.



Figura 1.3. Antimoni elemental
(Font: BGS)

Aquest element no és gaire abundant a la superfície del planeta: es troba en petites quantitats en nombroses roques que, un cop extret, es transforma en metall d'antimoni o es combina amb oxigen per formar òxids d'antimoni (ATSDR, 2016).

1.2.1.1 Propietats

Tal com s'ha mencionat anteriorment, del mineral d'antimoni se'n fa un metall o bé òxid d'antimoni. És per aquest motiu que l'element presenta també dues propietats molt diferenciades depenent de la forma en la que es troba:

Per una banda hi ha el metall d'antimoni que, al ser tan fràgil per si sol, s'ha de mesclar amb petites quantitats d'altres metalls com el plom (Pb) i el zinc (Zn) per formar un aliatge (substància metàl·lica composta per més d'un element). Quan aquest té la composició adequada s'obtenen diferents propietats que difereixen molt dels elements per separat, incrementant així la resistència mecànica i a l'abrasió, la resistència a la corrosió i a l'oxidació a altes temperatures, la dilatació, la duresa, les propietats magnètiques, etc (Neri et al., 2015).

Per altra banda hi ha l'òxid d'antimoni, que és una pols blanca que no s'evapora. És força insoluble en aigua; per aquest motiu se'n dissoldria només una petita part (Neri et al., 2015).

L'antimoni es caracteritza també pel seu comportament redox, que és la capacitat d'acceptar o rebutjar electrons. Es troba en tres estats d'oxidació diferents (± 3 / $+5$), essent els més comuns el $+3$ i el $+5$ (Weiss, 2013).

1.2.1.2 Fonts d'antimoni al medi ambient

L'antimoni entra en contacte amb medi ambient de forma natural i de forma antròpica, durant l'extracció i el processament (produccions d'òxid d'antimoni i aliatges) del propi mineral (ATSDR, 2016).

L'alliberació de forma natural es dona a les fonts geotèrmiques (calor alliberada de l'interior de la Terra en forma d'aigua calenta o de vapor), al drenatge de mines i a la descomposició de l'estibnita (Sb_2S_3), localitzada a Xina, Japó, Alemanya, Brasil, Perú i Sudàfrica (Domy, 2001).

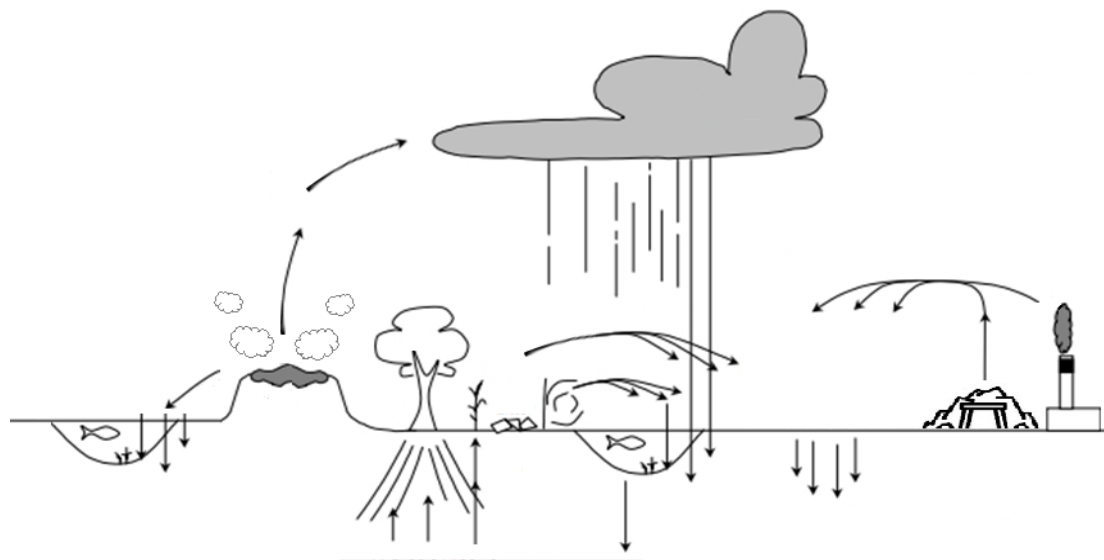


Figura 1.4. Cicle de l'Antimoni, fonts naturals i antròpiques. Elaboració pròpia.

Com s'observa a la Figura 1.4, el destí de l'antimoni, tant de fonts naturals com antròpiques, pot ser l'aire, el sòl i/o l'aigua (les fletxes indiquen els moviments de l'antimoni).

Les fonts geotèrmiques i les mines alliberen partícules a l'aire, les quals poden romandre en aquest compartiment durant més d'un mes o sedimentar per gravetat (ATSDR, 2016). Quan sedimenten van a parar al sòl, fet que suposa un risc per a les plantes. La quantitat d'antimoni que aquestes poden absorbir del sòl és variable segons l'espècie i el lloc on es trobi, però l'absorció és directament proporcional a la concentració d'antimoni soluble al sòl. La captació es realitza mitjançant el transport passiu per convecció a la via de l'apoplast, que és un espai extracel·lular perifèric a la membrana plasmàtica de les cèl·lules vegetals per on flueix aigua i altres substàncies. L'entrada a les cèl·lules succeeix per filtracions a les bandes de Caspary (capa impermeable diferenciada de la paret primària) o per les aquaporines (proteïnes que regulen el flux d'aigua) en el cas que l'antimoni estigui en forma d'estibnita (Sb_2S_3) (Byrd, 1990).

Als sistemes aquàtics, la presència d'antimoni es deu bàsicament a l'erosió mineral, l'escorrentia superficial, la lixiviació i les activitats antropogèniques podent arribar a les zones on es realitzen les darreres a valors de 100 vegades més alts que la concentració usual (Filella et al., 2002). No hi ha evidència de bioconcentració en algues, tot i que sembla ser que són capaces de realitzar una desintoxicació mitjançant el canvi de l'estat d'oxidació. Tot i això, en estudis anteriors s'ha observat una tendència a l'acumulació d'antimoni al teixit muscular d'animals marins, podent causar toxicitat (Gough et al., 1979).

Pel que fa a l'aportació d'antimoni de forma antròpica i d'acord amb la Figura 1.5, Xina va esdevenir el principal productor mundial el 2013 amb un 78% de la producció mineral mundial, seguit per Birmània (6%), Rússia (5%), Bolívia (3%) i Tayukistan (3%) (USGS, 2015 i BGS, 2015).

L'inventari tòxic d'Estats Units va demostrar que, des del 1993 fins al 2005, les plantes industrials d'aquella regió van abocar més de 900 tones Sb/any al sòl i prop de 25 tones Sb/any a l'aigua subterrània (USEPA, 2005). Els Estats Units, que actualment extreu poc antimoni, és el màxim processador a nivell mundial; pel que la majoria de països envien el mineral a tractar allà, així com les impureses d'aquest (ATSDR, 2016).

Els principals consumidors, en ordre descendent, són: Xina, Estats Units i Japó (USGS, 2013).

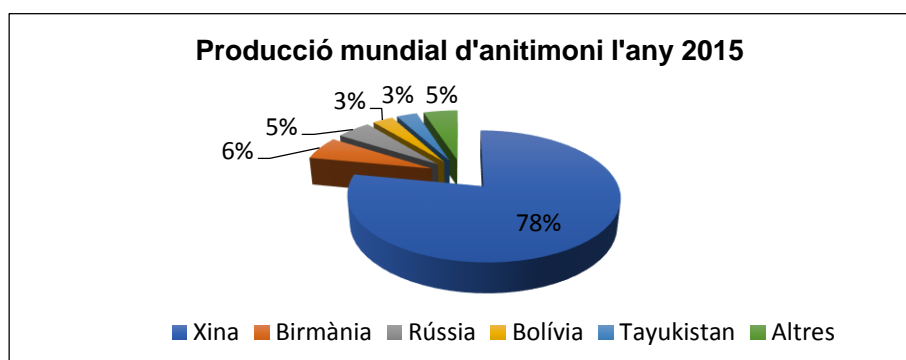


Figura 1.5. Producció mundial d'antimoni l'any 2015. (Font: Elaboració pròpia a partir de dades d'USGS i BGS)

L'antimoni en forma d'aliatge (metall) s'utilitza en bateries (acumuladors) a base de plom, en soldadures, en l'elaboració de làmines i canonades, en motlles, en certes classes de metalls com l'estany (format per estany, coure, antimoni i plom), en munició i en retardants de flama. Pel que fa a l'antimoni en forma d'òxid, la major part és afegit a tèxtils i plàstics per evitar que, aquests, s'incendiïn. També s'usa a la indústria del vidre (USGS, 2015).

En medicina, s'utilitza com a tractament contra la leishmaniosis i altres malalties tropicals causades per protozous, sent la forma pentavalent (Sb^{5+}) la més efectiva (Najim et al., 1998).

També s'alliberen petites quantitats al medi ambient mitjançant les incineradores i plantes generadores d'energia per combustible de carbó. L'antimoni que surt per les xemeneies d'aquestes plantes està adherit a altres partícules molt petites que poden dipositar-se per gravetat o són eliminades de l'aire mitjançant la pluja. Generalment es

necessiten molts dies per eliminar l'antimoni de l'aire si no cau per gravetat. El període de residència (temps en el qual una partícula o substància roman a un compartiment) d'aquestes partícules a l'aire pot arribar a ser de més d'un mes (ATSDR, 2016).

1.2.1.3 Ecotoxicologia i efectes a la salut

Un dels temes d'especial preocupació, sobretot a Europa, és la lixiviació de l'antimoni (procés d'alliberació del semimetall). La contaminació del sòl s'ha d'evitar per tal de preservar-lo correctament. En cas d'abocament, el metal·loide té la capacitat d'adherir-se a partícules de ferro, alumini o manganès que poden ser absorbides per les plantes. A més, la contaminació d'aquest compartiment suposa un risc directe pels aqüífers; fets que posen en risc la xarxa tròfica d'un ecosistema (Gerhardsson, 1982). Tot i que s'ha observat que la incorporació d'antimoni a la xarxa tròfica des de sòls contaminants mitjançant la ingesta de vegetals o consum d'invertebrats és lenta (Ainsworth et al., 1990), hi ha suficient evidència de carcinogenicitat del triflorur d'antimoni en animals usats en experimentació (*Health Council of the Netherlands*, 2011).

L'antimoni pot entrar al cos d'animals i persones mitjançant la ingesta d'aliments i aigua provinents de sòls contaminats, i també a través de la respiració, inhalant aire o pols que contingui traces d'antimoni. Es desconeix si pot entrar a l'organisme per contacte amb la pell (ATSDR, 2016). El consum d'aliments contaminats sol estar associat a la presència d'altres elements més tòxics com el plom o l'arsènic; és per aquest motiu que l'ecotoxicologia i els efectes del antimoni han sigut ignorats o passats per alt durant molt temps (Tschan et al., 2009). Com tothom està exposat a aquest contaminant s'han realitzat diferents proves amb l'objectiu d'estudiar els efectes que pot causar als éssers humans.

L'antimoni pot ser tòxic a concentracions elevades i alguns dels seus compostos són potencialment carcinògens i causants de malalties d'exposició prolongada com la pneumoconiosis, que és un conjunt d'infermetats pulmonars (Gough et al., 1979). En forma inorgànica i, sobretot, trivalent aconsegueix la màxima toxicitat (Tschan et al., 2009).

El 1962 es va observar que les cèl·lules més susceptibles de les rates, exposades de forma prolongada a dosis d'antimoni, eren els eritròcits o glòbuls vermells, principal mitjà d'aportació d'oxigen als teixits corporals dels vertebrats (Djurić et al., 1962).

El 1984 es va realitzar un experiment en hámsters per tal d'avaluar els efectes de les partícules en suspensió al sistema respiratori. Està comprovat que l'antimoni

experimenta una retenció major als teixits i òrgans que l'arsènic a causa de la baixa solubilitat que presenta (Leffler et al., 1984).

Les proves més recents de laboratori que s'han fet amb rates i conills mostren que la ingesta de nivells relativament alts d'antimoni poden matar petits animals i que, aquests, poden experimentar danys pulmonars, cardíacs, hepàtics i renals, previs a la mort. Les proves que s'han fet amb animals, els quals han de respirar baixos nivells d'antimoni durant un període de temps llarg mostren que, aquests, poden experimentar irritació ocular, pèrdua de cabell, danys pulmonars i problemes de fertilitat. Si els nivells d'antimoni inhalats duren un període de temps llarg són alts està demostrat que, a més dels efectes ja esmentats, els animals poden experimentar problemes al cor i a l'estómac (Sundar, 2010).

En humans, si la ingesta del contaminant és via oral (aigua o alimentació), aquest, entrarà a la sang en unes hores. La quantitat i la forma del metal·loide present a l'aigua o als aliments determinaran la quantitat total que entrarà a la sang. És possible patir vòmits després de prendre una gran dosi d'antimoni, fet que evitarà que passi a la sang un cop estigui a l'estómac i als intestins. Si el contaminant és inhalat, present doncs als pulmons, passarà a la sang al cap d'uns dies o, fins i tot, setmanes. Un cop allà es pot distribuir molt fàcilment per tot l'organisme, focalitzant-se al fetge, als pulmons, als intestins i a la melsa; on finalment sortirà del cos mitjançant les femtes i l'orina, la qual s'usa per controlar els nivells presents a l'individu exposat. El temps de residència total del contaminant a l'organisme és de varies setmanes. (ATSDR, 2016)

Pel que fa al camp ocupacional, l'absorció de l'antimoni es produeix principalment per via respiratòria, mitjançant les fines partícules de pols. (UPC; higiene i agents ambientals, 2013). És per aquest motiu que el límit d'exposició ocupacional per un dia laborable, tant a USA com a Espanya, és de 0,5 mg d'antimoni per m³ d'aire (USEPA, 2005). Els treballadors exposats durant períodes llargs a aquestes partícules no aconsegueixen expulsar l'Sb del seu organisme, indicant per tant una semivida d'eliminació elevada (Gerhardsson et al., 1982). L'orina s'usa com a biomarcador de forma orientativa: el límit permès és, com a màxim, de 35 µg de Sb per gram de creatina per una mostra obtinguda al final del torn de la setmana laboral (UPC; higiene i agents ambientals, 2013).

Encara que l'antimoni és present a l'aigua, hauria d'estar en una concentració molt elevada per tal de causar la mort directa a un ésser humà. Serien necessaris aproximadament 1.514L d'aigua contaminada amb una concentració d'antimoni 10

vegades major a l'estàndard d'EPA, el qual és de 5 µg/L (Manual en Calidad del Agua Potable; DeZuane, 1997).

Es pot concloure que és fonamental realitzar més investigacions respecte l'antimoni; sobretot en relació a la incorporació d'aquest per part de les plantes; ja que pot causar problemes a la cadena alimentaria si la disponibilitat del semimetall no és baixa i més, coneixent el seu paper com a carcinogen en animals.

1.2.2 Arsènic

L'arsènic va ser descobert l'any 1250 pel químic alemany Alberto Magno. És un metal·loide representat pel símbol As; amb un pes atòmic de 74,922 g/mol. Li correspon el nombre atòmic 33 a la taula periòdica. A la Figura 1.6 s'observa el seu aspecte en estat elemental. Es caracteritza per la seva similitud amb els metalls en l'aspecte i a les propietats físiques que té, però químicament es comporta com un no metall.



Figura 1.6. Arsènic elemental
(Font: Mindat)

És un dels vint elements més abundants del planeta, present a l'escorça terrestre de forma natural. Es pot trobar a les roques ígnies, però les majors concentracions es donen en sediments argilosos com a conseqüència de la meteorització que pateix la roca mare (*Environment Agency*, 2009).

1.2.2.1 Propietats

Com s'observa a la Figura 1.6. Arsènic elemental, l'estat elemental de l'arsènic és sòlid amb aspecte metàl·lic. Però encara que es pot trobar de forma lliure, gairebé sempre està combinat amb altres elements.

Pel que fa a aquestes combinacions, es poden classificar en tres grups: Arsènic orgànic (combinacions amb hidrogen i carboni), arsènic inorgànic (combinacions amb oxigen, sofre, clor i diferents metalls) i gas arsina (unió amb hidrogen donant lloc a AsH₃).

A causa del comportament redox de l'arsènic, aquest pot perdre o guanyar electrons i, per tant, es troba en quatre estats d'oxidació diferents (±3 / 0 / +5). No obstant, les formes més comunes a l'aigua són els arsenits [As (III)] i arsenats [As (V)] classificats al grup d'arsènic inorgànic (Masscheleyn et al, 1991).

1.2.2.2 *Fonts d'arsènic al medi ambient*

La mobilització de l'arsènic al medi ambient es produeix de forma natural a través de processos com la meteorització de les roques, l'erosió de sediments, l'activitat geotèrmica o els incendis forestals. Un cop mobilitzat pot arribar a l'atmosfera, a les masses d'aigua i als organismes.

Les zones més vulnerables a la mobilització del metal·loide corresponen a aquelles on el substrat geològic conté una major concentració d'arsènic. Tot i que les condicions geològiques i meteorològiques tenen un paper important, la presència d'indústries i activitats d'extracció minera en aquests emplaçaments més sensibles augmenta considerablement l'arsènic en circulació. També existeixen zones sensibles artificials, és a dir, àrees d'alt contingut d'arsènic al sòl d'origen antròpic, per l'abocament de fangs residuals sense tractar.

A més, com a problemàtica afegida, les activitats humanes han accelerat la mobilització d'aquest contaminant mitjançant l'ús de productes amb continguts d'arsènic com pesticides i fertilitzants, conservants de fusta, pigments per a pintures i, fins i tot, medicaments, entre d'altres. Tot i que la utilització d'alguns d'aquests productes, com ara els fertilitzants d'arsènic, han estat prohibits, en aquells llocs on es van aplicar encara hi persisteixen els problemes associats (Bell et al., 1998).

A la Figura 1.7 s'identifiquen aquestes fonts que s'han mencionat com a causants de l'extracció de l'arsènic dipositat a l'escorça i que el mobilitzen cap a altres medis menys estables. Les fletxes indiquen aquests fluxos. Quan és sostret, roman a l'atmosfera fins que precipita o és arrossegat, per la pluja, cap a les masses d'aigües o al sòl, on arriba a les aigües subterrànies per lixiviació. Quan circula per les aigües freàtiques, pot ser absorbit per les plantes, contaminar pous d'aigua de consum o contaminar l'aigua superficial per surgències.

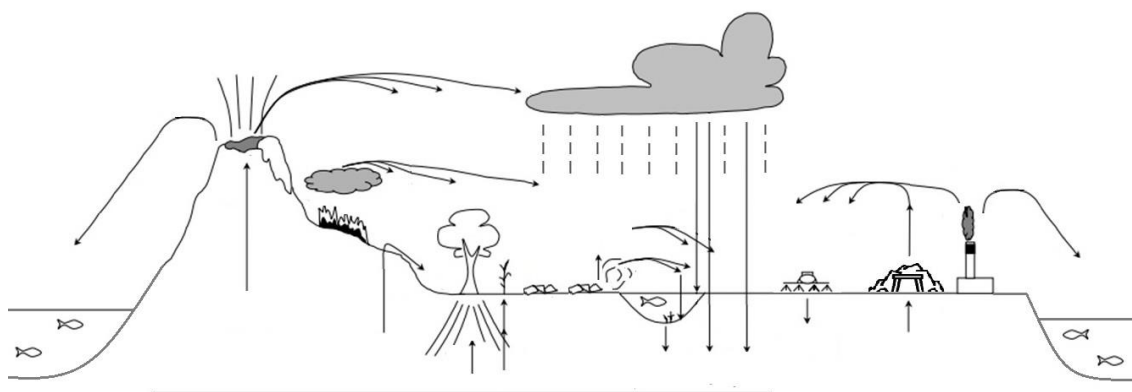


Figura 1.7. Cicle de l'arsenic, fonts naturals i antròpiques. Elaboració pròpia.

S'estima que cada any s'emeten 80.000 tones d'As aproximadament, de les quals un 2,5% és d'origen natural i un 96,5% d'origen antròpic (ATSDR, 2007).

Les altes concentracions d'arsenic són un problema global que afecta a multitud de països arreu del món. Molts dels aquífers estan contaminats per aquest element. A la Taula 1.1 s'indiquen aquells països on s'han determinat els majors nivells de concentració, juntament amb la superfície afectada. Hi ha països com Bangladesh i Argentina que pateixen greus problemes d'abastiment d'aigua potable perquè tenen concentracions potencialment perilloses a una gran àrea o pràcticament tota, com és el cas de Bangladesh.

Taula 1.1. Casos de països afectats per altes concentracions d'arsenic en aigües subterrànies. Elaboració pròpia en base a Smedley et. al, 2005

País	Superfície afectada (%)	Concentració As [µg/l]	Observacions
Bangladesh	100	<0.5-2.500	
Argentina	36	<1-5.300	Pics de fins a 7500 µg/l en alguns pous
Hongria/Romania	33	<2-176	
Xile	17	100-1.000	Zona nord
Bengala	10	<10-3.200	Zona oest
Vietnam	0,4	1-3.050	
Xina	0,4	1-1.820	Zona de Taiwan, també inclou la regió autònoma Uigur de Sinkiang
EEUU	2	>1.300	Zona sud-oest
Mèxic	2	8-620	
Alemanya	0,7	<10-150	

A la Figura 1.8 es visualitza la distribució mundial d'aquestes zones més problemàtiques per altes concentracions d'arsènic en aqüífers. Respecte a les zones afectades per la indústria minera també hi ha una distribució global, no obstant, la major densitat es produeix als Estats Units.



Figura 1.8. Distribució mundial d'aqüífers contaminats per arsènic (Smedley et. al, 2005)

1.2.2.3 Ecotoxicologia i efectes a la salut

Les dades obtingudes d'alguns estudis toxicològics realitzats en animals d'experimentació, exposats a diferents concentracions de cada un dels tipus d'arsènic, van donar com a resultat la següent escala de toxicitat (de major a menor): Gas arsina > Arsènic inorgànic > Arsènic orgànic. Aquests resultats són extrapolables a les persones (Bashir et al., 2006).

No obstant, les formes inorgàniques es poden dividir segons l'estat d'oxidació: en pentavalent [As (V)] i trivalent [As (III)], resultant la forma trivalent la més tòxica (ATSDR, 2007).

A diferència de l'arsènic insoluble, que no es considera tòxic, els estats d'oxidació inorgànics As (V) i As (III) es consideren de major risc a causa de la seva solubilitat;

especialment el darrer. Aquesta fracció soluble pot passar als sistemes aquàtics i ser absorbida per les plantes o pel tracte gastrointestinal d'animals i persones.

L'exposició dels humans a l'arsènic es pot produir per diverses vies: per la ingestió d'aigua i aliments contaminats (principalment), per la inhalació de gas arsina o partícules en suspensió i, en menor grau, pel contacte dèrmic (WHO, 2001).

Els efectes tòxics de l'arsènic s'expliquen a base de la seva unió amb els grups sulfhídric de les proteïnes i enzims i per la producció d'espècies reactives d'oxigen (ROS) que es generen dins de la cèl·lula provocant danys cel·lulars (Gebel, 2000).


Pràcticament tots els sistemes de l'organisme es poden veure afectats per aquest mecanisme de toxicitat generant multitud de patologies.

Els primers símptomes per intoxicació aguda van des de problemes gastrointestinals amb dolors abdominals, vòmits i diarrea, fins a paràlisis per l'entumiment de les extremitats (Ortega et al., 2006).

Diversos estudis han demostrat que hi ha una gran quantitat de malalties associades a la intoxicació per arsènic: necrològiques, respiratòries, cardiovasculars, hepàtiques, renals, gastrointestinals, dèrmiques i reproductives quan hi ha una exposició crònica. A més, la IARC l'ha inclòs al Grup I, d'agents carcinògens en humans (Gorby, 1994), (Abernathy et al., 1999) i (Liu et al., 2002).

A la taula 1.2 es relacionen les malalties segons la dosi i el temps d'exposició. D'aquesta relació s'extreu una classificació segons el tipus d'intoxicació: sobreaguda, aguda, subcrònica i crònica. Es conclou que tant la dosi com el temps són determinants en quant als efectes a la salut, no obstant, cal remarcar que un temps d'exposició prolongat, tot i rebre dosis inferiors, causa efectes negatius considerablement majors que grans dosis en moments puntuals.

Taula 1.2. Patologia segons el tipus d'intoxicació per As. Elaboració pròpia a partir de les dades publicades per (Suárez et al, 2004)

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>+ dosis / - temps</p>  <p>- dosis / + temps</p> </div> </div>	Sobreaguda	Paràlisis (sense vòmits ni diarrea).
	Aguda	Problemes gastrointestinals.
	Subcrònica	Lesions cutànies (hiperqueratosis o hiperpigmentació), gangrena, neuritis perifèrica i lesió hepàtica.
	Crònica	Efectes multisistema. Càncer.

L'augment dels nivells d'arsènic per fonts antròpiques han incrementat la concentració en moviment i han propiciat l'àmplia distribució mundial. Aquesta situació, juntament amb els perills que suposa l'arsènic com a contaminant, ha generat una situació de perill per a la salut pública i els ecosistemes.

1.3 Marc legal i normatives

A causa de la problemàtica d'aquests metal·loides, les administracions públiques han d'establir uns límits de concentració tant en aigües de consum com en els abocaments que es puguin produir fruit de l'activitat d'entitats que treballin amb antimoni o arsènic o que els puguin mobilitzar.

1.3.1 Unió Europea i Organització Mundial de la Salut (OMS)

Aquestes organitzacions són les encarregades de determinar els valors guia per a la qualitat de l'aigua per als països membres de la Unió Europea (en el cas de la Directiva 98/83/CE) i per a la resta de països arreu del món (en el cas de la OMS); aquests valors serveixen per estimar la qualitat de l'aigua de consum i es defineixen com la concentració màxima d'un component tal que no suposi un risc significatiu per a la salut del consumidor si beu aigua amb aquestes concentracions durant tota la vida.

La qualitat definida a les guies per la qualitat de l'aigua potable és l'adequada pel consum humà i per tots els usos domèstics habituals, inclosa la higiene personal, No obstant, propòsits especials com la diàlisi renal poden requerir una qualitat major.

Quan es sobrepassa un valor guia cal investigar la causa, prenent les mesures correctores que pertocuin. A més, cal sol·licitar l'assessorament de les autoritats responsables de la salut pública (WHO, 2008).

El valor guia de la OMS, per l'antimoni, per l'aigua de consum humà és de 20 µg/L. És possible trobar valors d'entre 0,1 i 0,2 µg/L en aigua subterrània o superficial i, valors per sota de 5 µg/L en aigua de consum (WHO, 2008).

El valor guia de la OMS, per l'arsènic, per l'aigua de consum humà és de 10 µg/L. És possible trobar valors d'entre 1 i 2 µg/L en aigua superficial i, valors de fins a 12.000 en zones amb problemes a les aigües subterrànies (WHO, 2008).

A continuació es mostra a la Taula 1.3, els nivells guia per l'antimoni i l'arsènic d'aigua proposats per la OMS i la UE:

Taula 1.3. Nivells guia establerts per la OMS i UE en mg/L. (Font: Elaboració pròpia a partir d'OMS, i UE)

	OMS	UE
Antimoni (mg/L)	0,005	0,01
Arsènic (mg/L)	0,01	0,05

En relació als diferents paràmetres que hi ha, es pot veure que l'avaluació del concepte "qualitat de l'aigua potable" és una tasca força complexa i que aquesta també depèn de l'ús que se'n vulgui fer. Una aigua és de qualitat quan les seves característiques la fan acceptable per un ús concret, per exemple: una aigua que no serveix per beure, pot servir per reg; coneixent sempre els efectes que podria patir el medi si aquesta conté traces d'antimoni o arsènic (WHO, 2008)

Cal esmentar que a mesura que es va obtenint nova informació sobre contaminants, en aquest cas d'antimoni i arsènic, cada cop s'exigeixen concentracions més baixes d'aquests, amb la qual cosa es necessiten noves tècniques de mostreig capaces de detectar baixes concentracions. Això suposa una complexitat als propis anàlisis, on la matriu a analitzar, l'aigua, està en constant canvi i és susceptible a moltes fonts de contaminació. Avui en dia encara hi ha una manca de mètodes apropiats per tal de detectar concentracions baixes; on el futur s'enfoca a trobar nous mètodes per a la determinació de molts analits en la mateixa mostra durant un sol procés analític.

1.1.1 Legislació estatal

Amb el pas dels anys s'han anat abaixant els límits permesos; segons el Real Decret 140/2003, del 7 de febrer, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua pel consum humà, el 2003, les concentracions màximes d'antimoni i arsènic en aigües aptes pel consum humà eren de 10 µg/L i 50 µg/L, respectivament (BOE, Real Decreto 140/2003). No obstant, després de la darrera modificació el 30 de juliol del 2016,

les concertacions màximes d'antimoni i arsènic passen a ser com a màxim de **5 µg/L i 10 µg/L**, respectivament (BOE, Real Decreto 140/2003 modificat el 30 de juliol del 2016).

Per assegurar el compliment d'aquests valors i realitzar un control estandarditzat, els laboratoris en els quals s'analitzen les mostres d'aigua han de tenir un sistema de control de qualitat estricte; hauran de ser comprovats periòdicament per una persona independent del laboratori (autoritzada per l'autoritat competent).

En relació amb els paràmetres de la Taula 1.4, els resultats que s'especifiquen suposen que el mètode d'anàlisi utilitzat serà capaç, com a mínim, de mesurar concentracions iguals al valor del paràmetre amb l'exactitud, la precisió i el límit de detecció especificats. Sigui quina sigui la sensibilitat del mètode d'anàlisi emprat, els resultats s'han d'expressar emprant, com a mínim, la mateixa quantitat de decimals que per al valor paramètric (BOE, Real Decreto 1798/2010, Annex V).

Taula 1.4. Paràmetres a usar en la detecció de Sb i As en aigües. (Font: elaboració pròpia a partir del BOE, Real Decreto 1798/2010)

Paràmetre	(percentatges al valor paramètric)		
	Exactitud ¹	Precisió ²	Límit de detecció ³
Antimoni	25	25	25
Arsènic	10	10	10

Nota 1. Per exactitud s'entén l'error sistemàtic i representa la diferència entre el valor de la mitjana del nombre de mesures reiterades i el valor exacte.

Nota 2. Per precisió s'entén l'error aleatori i s'expressa habitualment com la desviació típica de la dispersió de resultats en torn a la mesura.

Nota 3. El límit de detecció és el triple de la desviació típica d'una mostra natural que contingui una baixa concentració del paràmetre, o bé el quintuple de la desviació típica relativa d'una mostra en blanc.

(Miller et al., 2010)

El Real Decret 60/2011, de 21 de gener, sobre les normes de qualitat ambiental en l'àmbit de la política d'aigües estableix que la quantitat límit d'arsènic en aigua superficial continental és de 50 µg/L. Cal remarcar que, cada administració local pot modificar el valor dins d'aquest límit establert (BOE, Real Decreto 60/2011).

1.1.2 Legislació autonòmica i local (Catalunya)

Pel que fa als abocaments a la xarxa de clavegueram, el Real Decret 60/2011 determina que són les administracions locals les encarregades d'emetre les autoritzacions administratives que requereixen les entitats per poder realitzar abocaments, sempre i quan s'ajustin a les normes de qualitat ambiental.

No obstant, en casos com els abocaments al mar, és l'administració autonòmica la que determina els valors permesos.

Segons el Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya s'estableix que la quantitat màxima d'arsènic que es pot abocar a l'aigua de mar és d'1 mg/L , sempre i quan no es sobrepassin els 10.000 m³/dia i s'efectuïn a mar obert (DOGC, 2007).

Respecte l'antimoni, no es s'estableixen límits d'abocaments ni a la xarxa de clavegueram ni en l'aigua de mar.

1.1.3 Comparació de les normatives

A continuació es mostra una taula resum amb la legislació corresponent en cada cas.

Taula 1.5. Valors màxims actuals de Sb i As per aigua apta per al consum humà. Elaboració pròpia a partir de BOE, Real Decreto 140/2003 modificat el 30 de juliol del 2016 i WHO.

	OMS	UE	Espanya	Catalunya
Antimoni (µg/L)	5	10	5	Administració local
Arsènic (µg/L)	10	50	10	

Tal com s'observa a la taula 1.5, els valors depenen de cada institució; és per això que cal adaptar-se a la normativa vigent.

1.4 Tècniques per a l'eliminació d'arsènic i antimoni de l'aigua

Per tal de disminuir la concentració dels metalls pesants i metal·loides en l'aigua i així mantenir uns nivells que s'ajustin a la normativa establerta, existeixen diferents tècniques per eliminar-los.

1.4.1 Tècniques de depuració *convencionals*

Les tècniques *ex-situ* tenen en comú que l'aigua a tractar procedeix d'aigües residuals que han de ser abocades, o bé, s'ha extret de masses d'aigua per al seu consum. En tots dos casos, requereix un tractament previ per reduir la concentració (en aquest cas d'arsènic i/o antimoni). Els volums d'aigua amb els que es treballa són majors que amb les tècniques *in-situ*, ja que el procés de depuració de l'aigua és més ràpid i, per tant, és capaç de tractar un major cabal en el mateix interval de temps.

En el cas de l'arsènic i l'antimoni es pot realitzar la descontaminació mitjançant les mateixes tecnologies. Alguns dels mètodes que s'utilitzen són: separació per membranes, intercanvi iònic utilitzant resines, precipitació química i reaccions d'oxidació. A la taula 1.5 es fa una breu descripció del procediment d'aquestes tècniques.

Taula 1.5. Tècniques convencionals d'eliminació de Sb i As

Tècnica		Procediment
Precipitació		Transformació d'una substància soluble en dissolució en un sòlid precipitat que s'acumularà per gravetat. Per activar la reacció es procedeix a l'addició de reactius químics o a la modificació de les condicions del dissolvent (evaporació, canvi de temperatura, polaritat).
Separació per membranes	Osmosi inversa	Separació en dues fases líquides diferents; una molt concentrada i l'altre amb una concentració mínima o absent.
	Ultrafiltració	S'aconsegueix fent passar el líquid inicial per una membrana mitjançant diferents mecanismes: osmosi inversa (potencial hídric), ultrafiltració (mida de la partícula) o electrodiàlisis (carregues elèctriques).
	Electrodiàlisis	
Intercanvi iònic		Es fa passar l'aigua per una resina carregada amb diferents ions (anions o cations); aquests seran intercanviats pels contaminants a tractar gràcies a les càrregues elèctriques. És un procés reversible.
Oxidació		Es transforma un element potencialment tòxic en un altre inòcua, amb menys toxicitat i/o més fàcil d'eliminar. Es produeix per transferència d'electrons que modifiquen l'estat d'oxidació.

El problema d'aquestes tècniques és que requereixen costos econòmics bastant elevats o resulten ineficients quan la concentració inicial és baixa, per tant, necessiten altes concentracions per mantenir un rendiment òptim (Zinkus et al., 1990).

1.4.2 Tècniques de depuració alternatives

Existeixen **tècniques alternatives** per tal d'eliminar metalls pesants i metal·loides de l'aigua que es poden aplicar al mateix punt del focus de contaminació com pot ser, per exemple, a les aigües residuals d'un polígon industrial, el qual pot contenir traces d'aquests contaminants. També es poden aplicar al costat de mines, on els lixiviats contenen altes concentracions de metalls, metalls pesants i metal·loides.

Les diferents estratègies que podem realitzar per eliminar aquests contaminants de l'aigua són: volatilitzacions, immobilitzacions i/o precipitacions. El més habitual dins les tècniques alternatives és dur a terme aquestes estratègies mitjançant la construcció d'aiguamolls artificials i biobarreres, les quals tindran un funcionament natural al llarg del temps (Mayes et al., 2009).

Els **aiguamolls artificials** (Wetlands) pretenen imitar el comportament d'un aiguamoll natural. La idea fonamental és construir un aiguamoll amb la intenció que, en un futur, el sistema funcioni per si sol i, per tant, deixi de ser "artificial".

De cara a la correcta construcció del sistema, cal inicialment impermeabilitzar el terreny on s'instal·larà l'aiguamoll amb material resistent a àcids. El forat s'ha de dissenyar amb certa pendent perquè l'aigua circuli i no quedi estancada. La velocitat de l'aigua dependrà, en part, de la inclinació amb la que compti el sistema. S'han de col·locar un seguit de conduccions perquè entri l'afluent, es recullin els lixiviats, hi hagi bona aireació i surti l'efluent. A les parets inicials i finals s'hi col·loca grava per tal d'atrapar partícules grans i donar consistència. La part central s'ha d'omplir amb terra, compostatge i/o pedra calcària. També s'hi col·loquen algunes espècies de plantes específiques resistents a medis àcids capaces de capturar, descompondre o eliminar contaminants, metalls i metal·loides com a part del seu cicle de vida natural; mitjançant les arrels. Les plantes són fonamentals alhora d'obtenir els objectius desitjats de l'efluent i, a més, consoliden el substrat i estimulen l'activitat microbiana, creant un ecosistema (Gale, 1994).

A continuació, a la Figura 1.1.9 es mostra un esquema d'un aiguamoll artificial. Quan l'afluent entra a l'aiguamoll es crea un gradient horitzontal, donat que al principi l'aigua contindrà més metalls que al final. Això s'aconsegueix gràcies a reaccions químiques i

biològiques que succeeixen dins el sistema. Els microorganismes presents a les arrels de les plantes i al propi substrat (biofilms), també tenen un paper clau alhora d'immobilitzar metalls i alcalinitzar l'aigua, la qual sol ser àcida a l'entrada. Els principals microorganismes que intervenen són els sulfat-reductors (Bartha, 2002).

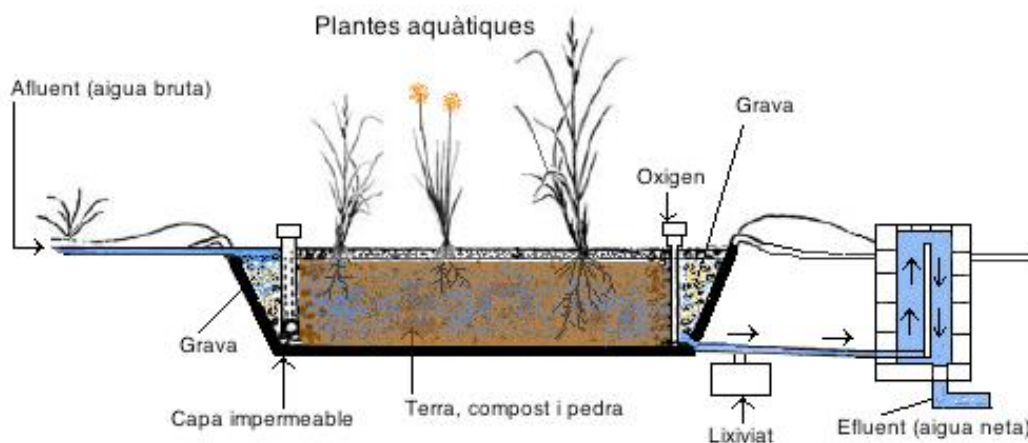


Figura 1.1.9. Esquema d'un aiguamoll artificial

Els aiguamolls artificials funcionen molt bé com a biofiltres, aprofitant aquesta capacitat per bioremediar contaminants de lixiviats imitant els aiguamolls naturals (Mayes et al., 2009).

Mentre les concentracions no siguin gaire elevades i el volum d'aigua a tractar tingui un temps de residència raonable com perquè es donin les reaccions esmentades anteriorment, el sistema serà capaç de funcionar per sí sol ja que es crearà un ecosistema. Cal tenir present que són éssers vius, plantes i microorganismes els que realitzen la possible descontaminació de l'aigua, és per aquest motiu que grans concentracions de metalls pesants o metal·loides poden causar la mort d'aquests i, per tant, el sistema no pugui aconseguir els requeriments desitjats.

Tot i la creació d'aiguamolls artificials per tal de depurar les aigües de forma natural, els aiguamolls naturals estan desapareixent. Cal esmentar que la creació d'aquests aiguamolls no són un substitut per a la protecció de les zones humides naturals, tan sols poden ajudar a compensar el mal ja fet.

L'altre sistema de depuració *in-situ* són les **barreres reactives permeables**, les quals són molt semblants als aiguamolls, amb la diferència fonamental que són molt més simples. Consisteixen en col·locar algun tipus de material que faci de barrera (barrera selectiva); per exemple, un substrat on hi creixin microorganismes sulfat-reductors. Quan l'aigua passi pels porus del material, els microorganismes actuaran fent precipitar els metalls i alcalinitzant les aigües (Yuan et al., 2007).

A continuació es mostra a la Figura 1.10 un esquema sobre una barrera reactiva permeable on les fletxes indiquen el sentit de l'aigua. El contaminant queda retingut a la barrera i obtenim un efluent d'aigua neta.

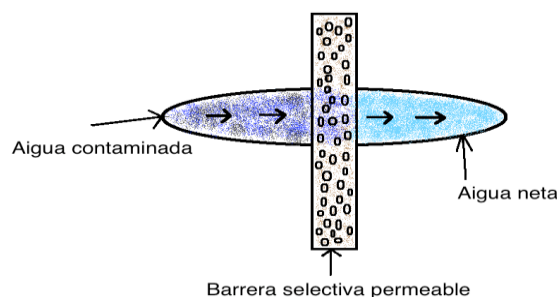


Figura 1.10. Esquema d'una barrera reactiva permeable

Taula 1.7. Inconvenients i avantatges de les tècniques *alternatives*

Avantatges	Inconvenients
Aplicable a grans escales	Procés lent
Aplicacions comercials	Costos elevats
Regeneració i temps de vida llarg	Dependència del clima
Control d'inundacions	Vulnerable a concentracions elevades
Control de plagues de mosquits	

Tenint en compte els inconvenients dels aiguamolls i les barreres selectives de la taula 1.7 aquestes tècniques deixen de ser útils quan s'han de tractar grans volums d'aigua; per tant, sorgeix la necessitat de buscar noves tècniques que permetin accelerar el procés de depuració, així com eliminar la dependència a la climatologia i abaixar el cost de la pròpia tècnica.

Un altre mètode molt utilitzat és l'adsorció. El seu ús s'ha estès gràcies a la seva versatilitat ja que s'adapta al contaminant a tractar modificant els materials que ha d'utilitzar.

1.4.2.1 Adsorció

En el procés d'adsorció intervenen dues fases: l'adsorbent com a fase sòlida (normalment porosa) i la fase líquida o gasosa (normalment aigua), que esdevé el solvent de substàncies dissoltes anomenades adsorbat. L'afinitat que hi ha entre adsorbent i adsorbat determinarà la capacitat d'adsorció del primer. Es pot veure un

esquema de la relació adsorbent-adsorbat a la Figura 1.11, amb la fase líquida i sòlida. També apareix el procés de desorció del qual se'n parlarà més endavant.

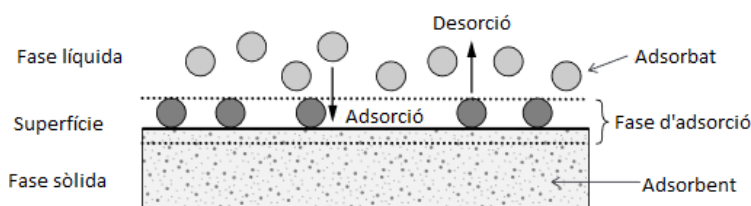


Figura 1.11. Condicions bàsiques d'adsorció (Worch et al., 2012)

La capacitat d'adsorció consisteix en la concentració d'adsorbat que pot retenir l'adsorbent a la seva superfície fins arribar a un estat d'equilibri mitjançant diferents mecanismes: adsorció física, adsorció química i adsorció electrostàtica. La diferència entre els dos primers radica en els tipus d'enllaços que poden formar: mentre que en l'adsorció física es formen enllaços febles de Van der Waals, en l'adsorció química es produeixen enllaços químics forts (iònics i covalents). Pel que fa a l'adsorció elèctrica, els ions del solut (adsorbat) queden retinguts a causa de l'atracció electrostàtica que produeix la càrrega de la superfície. Quan hi ha presència d'ions amb la mateixa càrrega serà la mida molecular la que determini la preferència d'adsorció, sent els ions amb un radi més petit els que quedaran retinguts en primer lloc (Worch et al., 2012; Walter, 2003).

També existeix el procés de desorció, que consisteix en l'eliminació de l'adsorbat de l'adsorbent, es pot realitzar per dissolvents on l'adsorbat sigui més soluble o bé modificant alguns paràmetres com el pH, la temperatura o la concentració de manera que es modifica la capacitat d'adsorció. D'aquestes, la variable més important és el pH, ja que l'especiació de l'arsènic i l'antimoni depèn directament del pH. (Worch et al., 2012).

La desorció és molt útil per recuperar el material adsorbent per tal de reutilitzar-lo un cop hagi superat la seva capacitat de càrrega, és a dir, la concentració màxima que és capaç d'adsorbir. A més, també permet recuperar l'adsorbat concentrat.

En l'adsorció es pot modificar el material de la fase sòlida (adsorbent) per tal d'adaptar-lo a l'adsorbat a tractar. Encara s'investiguen els comportaments d'aquestes relacions per tal de poder optimitzar els processos de descontaminació. Així és com neix la bioadsorció, objecte actual de moltes investigacions per a diferents contaminants, generalment metalls pesats (Tejada et al., 2015). També s'ha utilitzat el suro com a

bioadsorbent de Cu, Zn i Ni (Chubar et al., 2003) i es comença a indagar en alguns metal·loides problemàtics com l'arsènic i l'antimoni (Domínguez, 2013).

1.4.2.2 Bioadsorció

La bioadsorció és un procés alternatiu que es pot classificar com a variant de l'adsorció en el qual s'utilitza biomassa com a material adsorbent, en aquest cas, anomenat bioadsorbent. La bioadsorció sorgeix per la recerca de nous materials econòmics, renovables o com a reaprofitament de residus que actuïn com a òptims adsorbents per a contaminants específics.

Els mecanismes implicats en la captació de contaminants poden ser diferents segons el tipus de biomassa utilitzada, en tot cas, es localitzen principalment a la paret cel·lular. La cèl·lula s'uneix al metall mitjançant l'adsorció física i la electrostàtica a causa de les forces de Van der Waals i a les càrregues dels metalls, respectivament (Vijayaraghavan, 2003).

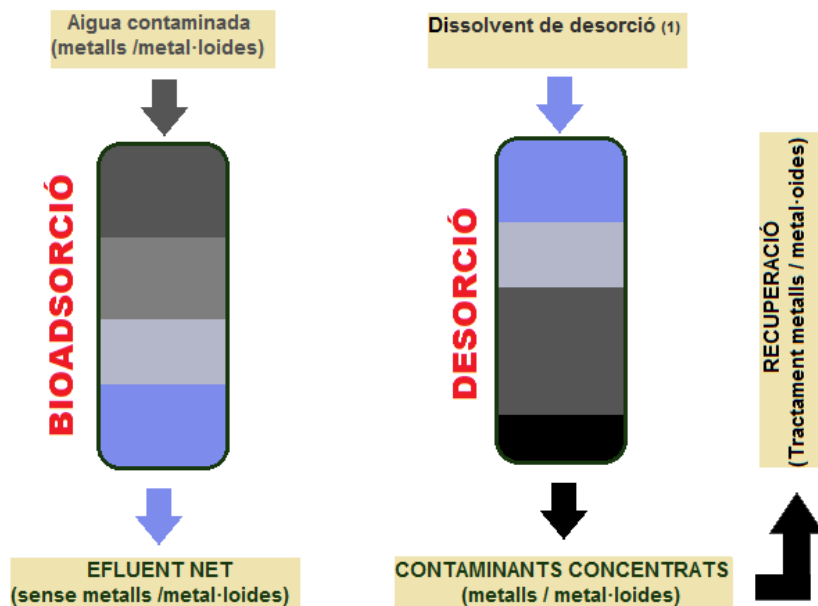
Cal destacar que aquest procés requereix que la biomassa estigui morta, en el cas contrari ja no es consideraria bioadsorció, sinó bioacumulació. D'aquesta forma, s'evita la toxicitat a les cèl·lules, els costos afegits per mantenir-les vives (nutrients i condicions ambientals òptimes) i s'augmenta el control del procés (al no haver creixement cel·lular).

Els bioadsorbents han demostrat una alta capacitat per eliminar metalls pesants de l'aigua, a més, proporcionen molts beneficis respecte els processos convencionals, a la taula 1.8 s'identifiquen els punts forts de la bioadsorció en comparació als altres. En general els motius pels quals en molts casos s'hauria de prioritzar aquesta tècnica són: baix cost, no generen llot residual, capacitat de regeneració, capacitat de mantenir un rendiment adequat quan el contaminant es troba en petites concentracions i no requereix un tractament previ ni oxidació d'alguns elements (Volesky, 2001).

Taula 1.8. Punts forts de la bioadsorció respecte a altres tècniques convencionals (Volesky, 2001).

Bioadsorció	- Ràpid	Precipitació	- Lent
	- Sense tractament previ	Separació per membranes	- Tractament previ
	- Òptim en concentracions inicials baixes		- Requereix concentració inicial alta
	- Efluent net	Intercanvi iònic	- Efluent àcid/bàsic
	- Econòmic	Oxidació	- Cost elevat

L'escalat del procés (per a indústries i EDARS) es pot sintetitzar com a la Figura 1.12. En primer lloc l'aigua contaminada entra a la columna de bioadsorció plena del material bioadsorbent específic per l'arsènic i l'antimoni en aquest cas. A mesura que el flux d'aigua recorre la columna (per gravetat o forçada mitjançant algun mecanisme de succió) l'element a tractar queda retingut i s'obté un efluent lliure del contaminant (o amb una concentració molt reduïda respecte la concentració inicial).



(1) Procés de desorció; en el que s'ha afegit el dissolvent a la columna amb bioadsorbent saturat i comença a produir-se la desorció

Figura 1.12. Esquema del procés de bioadsorció i desorció.

Aquest procés continua fins arribar al punt de saturació del bioadsorbent que, com s'observa a la figura 1.13, s'arriba en el moment en el que el bioadsorbent ha retengut tot el contaminant possible i ja no es produeix adsorció. Per poder reduir els costos i mantenir una economia circular (residu zero) es pot recuperar el material mitjançant la neteja d'aquest. El procés s'observa a la Figura 1.13 i es produeix per desorció, on s'afegeix un dissolvent, que és una solució on l'adsorbat és més soluble (acostuma a ser una solució alcalina). Aquest ha de circular per la columna (també per gravetat o forçada mitjançant algun mecanisme de succió) solubilitzant l'arsènic i/o antimoni. Finalment s'obté una solució amb una alta concentració de contaminant que s'haurà de tractar de forma específica. La desorció també permet valoritzar aquest residu en el cas que el producte resultant pugui tenir algun interès com a matèria primera.

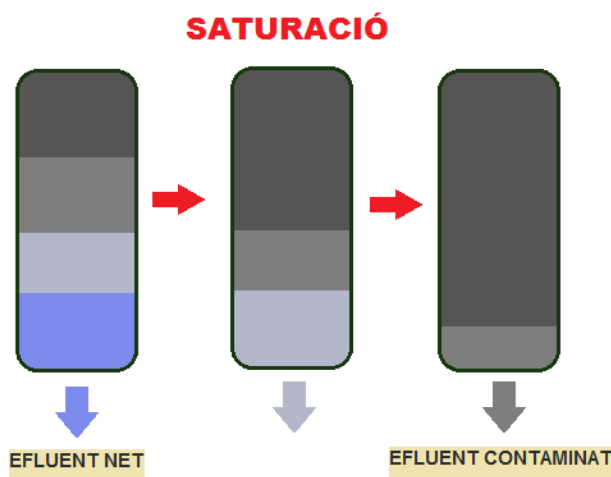


Figura 1.13. Esquema del procés de saturació del bioadsorbent. Elaboració pròpia.

La bioadsorció ha resultat una alternativa en molts casos, per exemple utilitzant restes de taronja, closques d'arròs o suro per eliminar antimoni (Biswas et al., 2009; Khalid et al., 2000; Domínguez, 2016) i restes de té, closques de cranc o algues per eliminar arsènic, entre d'altres (Muruguesan, 2006; Niu et al., 2005; Hansen et al., 2006).

1.5 Suro

El suro és el principal producte d'exploració de l'arbre *Quercus suber L.* i s'obté de la part més superficial de la seva escorça. D'aquesta matèria primera se'n fan múltiples usos com la producció de taps de suro, aglomerats o valorització energètica.

En aquest cas, es vol estudiar la potencialitat del suro com a material bioadsorbent per **arsènic** i **antimoni** en aigües residuals o per a la extracció d'aigües contaminades per al seu consum. En concret s'avaluarà el suro granulat, el qual procedeix dels residus que genera la indústria dels taps de suro.

1.5.1 Propietats fisio-químiques del suro

El suro està format per una estructura de cèl·lules mortes, organitzades en cel·les polièdriques plenes de gas similar a l'aire (veure figura 1.14). Això fa que la fracció sòlida sigui com a molt del 30% i, per tant, que tingui una densitat molt baixa que pot oscil·lar segons l'estat de l'arbre i el tractament posterior entre 120-240 kg/m³. L'intercanvi de gasos és possible gràcies a uns canals intercel·lulars anomenats lenticulars que proporcionen porositat i adherència (Pereira et al., 2007).

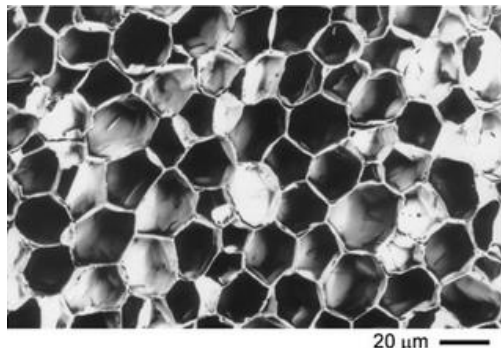


Figura 1.14. Ampliació d'un tall tangencial de l'estructura del suro (Font: Pereira et al., 2007).

La composició del suro està formada per diferents elements: Suberina (45%), lignina (27%), polisacàrids (12%) formats per cel·lulosa i la resta són diferents àcids grassos i cendres. Tal i com es mostra a la figura 1.15 pràcticament la meitat del pes total del suro és suberina (Silva et al., 2005).

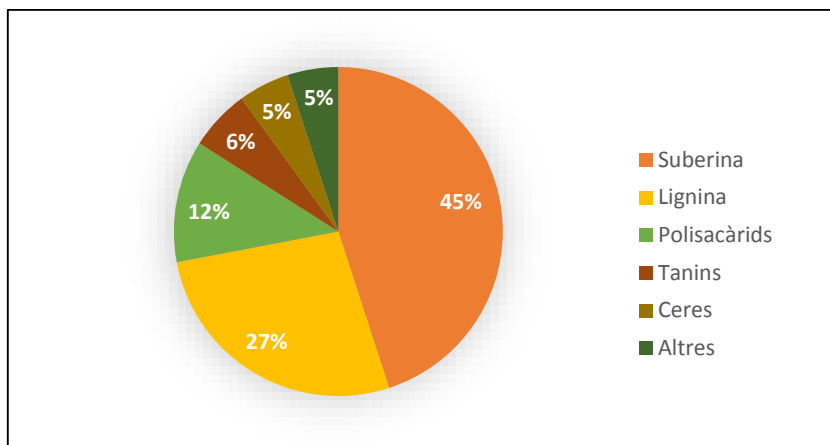


Figura 1.15. Composició del suro (Font: Elaboració pròpia en base a Silva et al., 2005)

La suberina és un polímer format principalment per àcids grassos, oxiàcids i alcohols que proporciona un caràcter estructural al suro (veure figura 1.16). Les característiques més destacades són la impermeabilitat i l'elasticitat (Pereira et al., 2007).

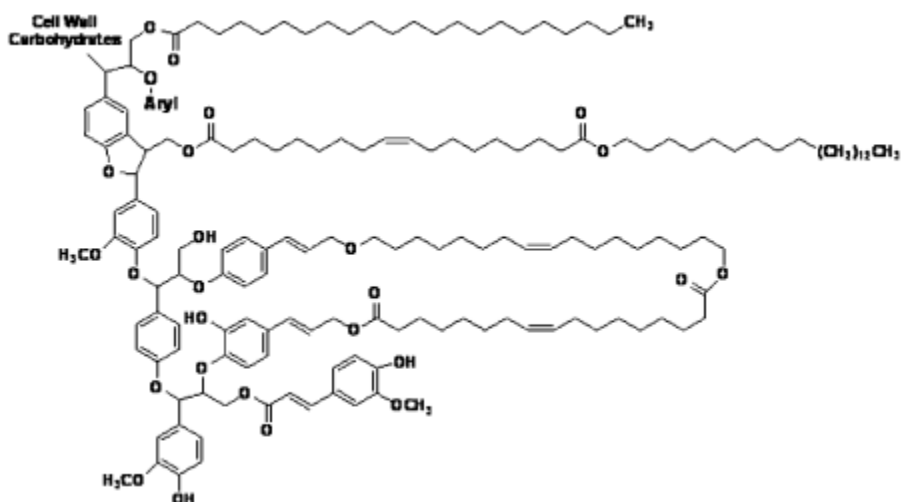


Figura 1.16. Estructura química de la suberina (Silva et al., 2005)

L'eficiència d'adsorció del suro radica al conjunt d'aquestes propietats físiques i a l'elevada concentració d'àcids grassos que conté. Degut a la naturalesa liofílica de l'arsènic i l'antimoni (i metalls pesants en general) el suro esdevé un bioadsorbent potencial (Machado et al., 2002).

1.5.2 Les suredes

El *Quercus suber* L. anomenat alzina surera o suro s'explota actualment com a recurs natural pels seus múltiples usos. És un arbre d'alçada d'entre 5 i 15 metres, amb una capçada mitjanament densa i fullatge d'entre 3 – 7 cm de color verd grisenc. La floració d'aquests arbres es dona entre els mesos d'abril i maig i el seu fruit, que es un gla amargant, es desenvolupa a l'estiu o principis de tardor, sent en aquesta última estació quan perd el fruit (Casadevall, 1976).

Les suredes són boscos escleròfil·ls amb una estructura fortament lligada amb l'activitat humana, tot i que es teoritza sobre la possibilitat que en el passat formessin boscos densos, actualment s'han convertit en deheses o boscos oberts on prolifera el creixement d'un sotabosc format per arbustos heliòfils, típics de les brolles, i herbàcies. També es caracteritza perquè acostuma a formar boscos mixtos, barrejant-se amb altres comunitats arbòries com les castanyedes, les rouredes o els alzinars (Díaz-Fernández et al., 1995).

Es localitzen a les solanes (a les zones plujoses i fresques), i a les ombrívols (a les zones més càlides i seques). Tot i que quan es parla de suredes catalanes aquestes es situen a un límit superior a 800 m d'alçada, el seu òptim està situat entre els 500-600 m; tot i que poden arribar a baixar dels 400 metres per a la influència de les precipitacions (Vilar et al., 1989).

Pel que fa a la distribució geogràfica, *Quercus suber* L. és present a tota la conca mediterrània (figura 1.17), amb una presència rellevant a la Península Ibèrica. Es tracta doncs d'una espècie endèmica de la regió mediterrània occidental. En molts països com és el cas d'Espanya i Portugal, a l'oest de la Península Ibèrica, trobem l'alzina surera com a arbre silvestre i com a cultiu, per tal de millorar-ne la seva producció (Tusuell, 2008).

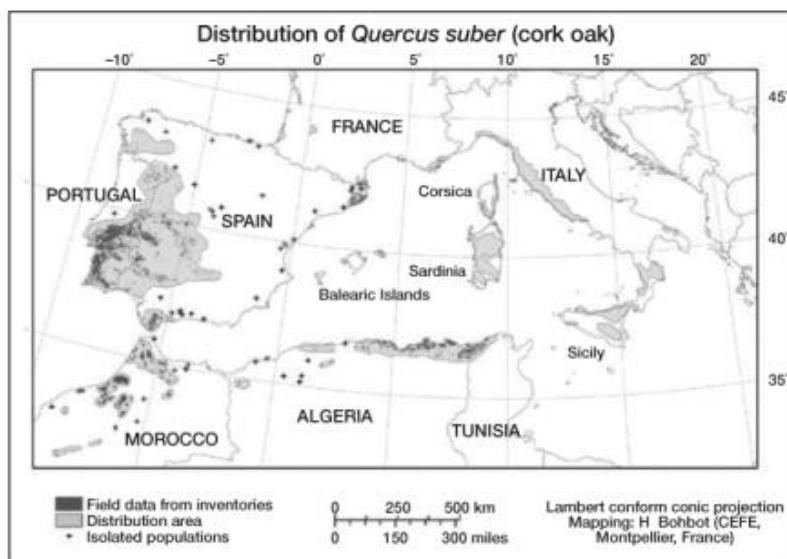


Figura 1.17. Distribució de *Quercus suber* L. a la mediterrània. Font: (Bugalho et al., 2011).

En el cas de Catalunya, l'alzina surera es la cinquena espècie forestal pel que fa al nombre d'hectàrees (5.25%) i la setena pel que fa al nombre de peus, més de 39 milions. Això suposa una extensió total de 70.709 ha (Ibàñez, 2006).

1.5.2.1 Potencial socioeconòmic

El sector surer és dins d'un negoci tradicional que forma part d'una xarxa que ha volgut adaptar-se a l'ús de les noves tecnologies disponibles al llarg dels anys. Tots els actors implicats en el sector han tractat d'optimitzar-ne l'ús connectant fluxos residuals d'un procés: creant materials amb un valor afegit o fonts d'energia per a altres processos (Al-Kassir et al., 2010; Gil, 1997).

A continuació es mostra un esquema del cicle de vida del suro:

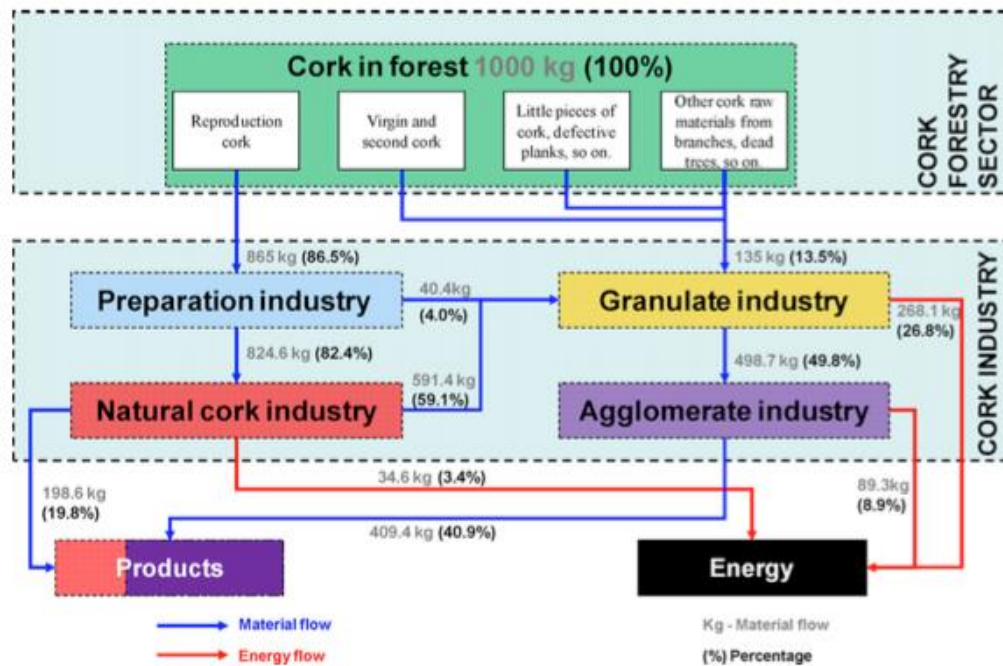


Figura 1.18. Cicle de vida del suro. (Font: Rives et al., 2012)

El sector del suro és tradicional i està integrat per dos sistemes bàsics: el sistema forestal, que engloba l'extracció de la matèria primera, la gestió forestal, el transport, i el sistema industrial, que és la part on la matèria es converteix en diferents productes. Aquest darrer també es pot dividir en dos grups de producció: indústria de suro natural (natural cork industry) i la indústria de suro granulat-aglomerat (agglomerate industry). La diferència entre ells es deu al fet que els productes de suro natural estan fets amb suro natural sòlid i amb una mínima transformació de la matèria primera, mentre que els productes granulats-aglomerat estan compostos per suro triturat i, en conseqüència, amb una transformació d'aquesta. Una altra diferència és que la majoria de les prestacions econòmiques del sector que s'han generat s'atorga als productes de suro natural (Pereira, 2007).

Tal com s'observa a la figura 1.18, part dels residus de la indústria de suro natural es recirculen (reutilitzen) com a matèria primera per a la indústria de suro granulat-aglomerat.

El primer objectiu de la indústria del suro és produir productes de suro natural perquè són els més rendibles (Fonseca et al., 2001; Vázquez et al., 2005). El suro que s'ha hagut de manipular té un valor afegit (aproximadament fins a 5,6 vegades més alt que la biomassa de suro restant), amb la qual cosa s'encareix el seu preu de venda al mercat (APCOR, 2009). Això es pot observar a la taula 1.9, on es van analitzar els dos principals recursos forestals de suro. També es pot observar que el suro tractat correspon a la

matèria primera amb el preu més alt per kg, i que fins i tot s'observa que 97,3% del valor total d'una tona de suro al bosc es correspon amb això.

Taula 1.9. Preus i valors d'anàlisi de matèries primeres de suro. (Font: APCOR, 2008)

Material	Quantitat de recurs generat (%)	Preu (€/Kg)	Cost d'extracció (€/Kg)	Valor de matèria primera (€/t)	Valor del recurs total (%)
Suro tractat	86,5	2,07	0,26	1.790	97,3
Residus forestals	13,5	0,37	0,26	50	2,7
TOTAL	100	-	0,26	1.840	100

Per tal d'establir el preu dels residus forestals, es va haver de fer un promig a partir dels preus del suro verge i dels trossos de suro; fet que va suposar un canvi en la indústria del suro (APCOR, 2009).

El 2012, el sector del tap de suro va facturar 350 milions d'euros a Espanya, on el 50% d'aquesta facturació corresponia a l'exportació. Espanya, segon productor mundial de suro per darrere de Portugal, va tenir una producció de 3.000 milions de tap par a vins y caves, de los quals 1.700 milions es van destinar a vins (Tusell et al., 2008).

A Catalunya, després d'un període de regressió pel que fa al volum de suro de les explotacions, es torna guanyar terreny en el sector. Segons el tercer IFN amb comparació amb el segon; el volum d'escorça passa dels 3.761.185 m³ als 4.444.646 m³ (Ibàñez, 2006).

Tot i que el mercat està clarament dominat per la indústria de tap de suro natural, la producció de granulats de suro és també important, així com la generació d'aglomerats, que proporciona una sortida per a una gran quantitat de flux residual. Més del 70% de la matèria primera que entra a la producció de taps de suro natural és convertida en residus industrials o amb subproductes de baix cost (Rives et al., 2010).

Cal remarcar que un dels factors importants pels quals s'analitzarà el suro com a bioadsorbent d'arsènic i antimoni en aquest projecte és la possibilitat d'obtenir un material de baix cost en comparació amb altres materials que s'estan utilitzant actualment, com ara el carbó actiu.

1.5.2.2 Potencial ecològic

Una de les característiques ecològiques més importants de les suredes és la gran capacitat de regeneració que tenen als incendis. Això és degut a que el suro de la seva escorça els proporciona un aïllament perfecte enfront el foc.

A més, l'explotació antròpica del *Quercus suber* L. mitjançant la poda o crema selectiva per afavorir l'extracció del suro sense la necessitat de talar l'arbre (durant el cicle de producció) ha afavorit la creació d'un paisatge molt heterogeni gràcies als diferents estrats que s'han generat (arbori, arbustiu i herbaci); tal i com es mostra a la figura 1.19 (Díaz-Fernández et al., 1995).



Figura 1.19. Estrats en la sureda del Parque Nacional de los Alcornocales de Càdiz
(Font: elaboració pròpia en base a fotografia de la Junta de Andalucía)

S'ha demostrat que algunes espècies apareixen en major nombre d'individus a les suredes que a altres boscos confrontants. Això es deu a l'heterogeneïtat del seu paisatge i a la producció dels fruits, que serveixen d'aliment a alguns animals. Aquestes condicions propicien un hàbitat que afavoreix la biodiversitat de les espècies animals i vegetals. Altres beneficis que aporten les suredes són la retenció d'aigua i la conservació del sòl (Bugalho et al., 2011).

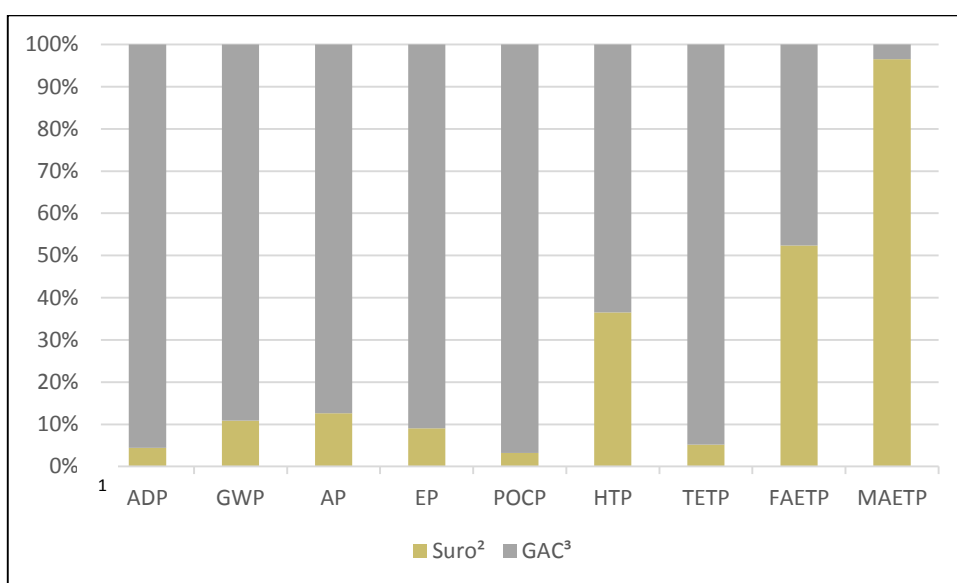
Totes les condicions esmentades fan de les suredes uns espais molt importants per les qualitats ecològiques que aporten, fet pel qual, han estat incloses dins del conjunt d'espais protegits de la *Xarxa Natura 2.000*, una xarxa a nivell europeu que pretén la conservació ambiental.

El suro com a matèria primera és essencial per a mantenir la conservació de les suredes, ja que afavoreix la continuïtat de la seva explotació gràcies a l'activitat econòmica que

se'n genera. Com a conseqüència s'incentiva el manteniment dels estrats d'aquests ecosistemes.

La principal indústria del suro s'encarrila a la producció de taps i discs de suro, de la que se'n genera un sobrant anomenat suro granulat (també es produeix com a producte de desfet durant l'explotació forestal) (Rives et al., 2012). L'aprofitament d'aquest residu com a matèria primera d'altres productes permet assolir una producció sostenible amb economia circular (residu zero).

A la figura 1.20 es fa una comparativa de l'anàlisi del cicle de vida (ACV) per la producció de suro juntament amb un dels materials més utilitzats com a adsorbent en l'actualitat, el carbó activat (GAC) i així avaluar l'impacte generat que se'n deriva de cadascun d'ells.



1		Unitats (kg/eq. Per tona produïda)
ADP:	Potencial d'esgotament abiòtic	Kg/ Sb eq.
GWP:	Potencial de canvi climàtic	Kg/ CO ₂ eq.
AP:	Potencial d'acidificació	Kg/ SO ₂ eq.
EP:	Potencial d'eutrofització	Kg/ PO ₄ ³⁻ eq.
POPC:	Potencial d'ozó fotoquímic	Kg/ C ₂ H ₄ eq.
HTP:	Toxicitat humana potencial	Kg/ 1,4DB eq.
TETP:	Potencial d'ecotoxicitat terrestre	Kg/ 1,4DB eq.
FAETP:	Potencial d'ecotoxicitat en aigua dolça	Kg/ 1,4DB eq.
MAETP:	Potencial d'ecotoxicitat marina	Kg/ 1,4DB eq.

² Inclou la producció de suro granulat (de diferents tipus), taps de suro i els residus derivats del suro a Catalunya. (Rivas et al., 2013).

³ Conversió dels resultats del cas 2 d'adsorció amb GAC a producció per tona (es resta l'equivalent en CO₂ associat al consum energètic del procés d'adsorció i s'extrapola segons kg usats a 1000kg) (Saffarian, 2009).

Figura 1.20. Comparació del ACV per la producció de 1 tona de suro i GAC respectivament
(Font: Elaboració pròpia en base a Rivas et al., 2013 i Saffarian, 2009)

En pràcticament tots els punts de l'ACV (amb excepció de FAETP i MAETP) els nivells del suro es mantenen a uns nivells inferiors al 40% respecte al carbó actiu. Els valors mitjans de l'impacte del suro respecte al carbó actiu són inferiors al 20% fins que arriben a la toxicitat i ecotoxicitat en aigua dolça, on s'eleva fins a valors propers al 40% i 50% respectivament. Finalment es dispara en ecotoxicitat marina a més del 90%. Aquests valors poden variar segons l'origen de la matèria primera i els tipus de processos que se'n realitzen posteriorment.

Els nivells de contaminació d'aquests punts s'atribueixen principalment a la producció de taps de suro, al transport pel combustible dels vehicles i a producció forestal, a causa de la maquinària utilitzada (Riva et al., 2013).

No obstant, com l'impacte ambiental a nivell global afavoreix notablement el suro, s'ha de considerar que el CO₂ que s'emet es contraresta amb el que s'assimila per la surera durant tot el cicle de producció de suro.

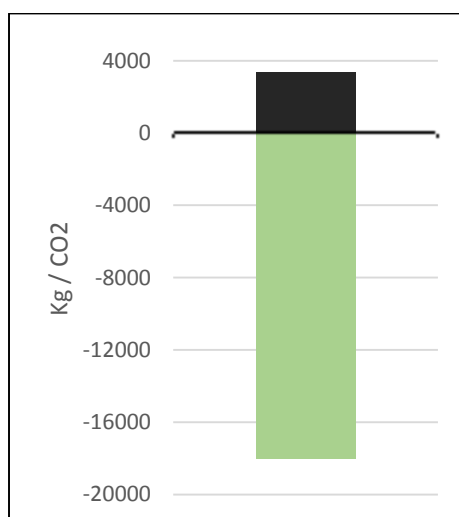


Figura 1.21. Balanç de CO₂ per la producció de 1 tona de suro a Catalunya (Font: Riva et al., 2013)

Com s'indica a la figura 1.21 per cada kg de CO₂ que s'emet a l'atmosfera en la producció de suro, es fixen 5 kg, per tant, hi ha un balanç positiu on la indústria surera contribueix a pal·liar les emissions d'efecte hivernacle que provoquen el canvi climàtic.

2. Justificació

Tant l'arsènic com l'antimoni han demostrat ser dos elements molt perillosos per la salut i pels ecosistemes quan són mobilitzats i arriben als sistemes aquàtics i a les aigües de consum. A mesura que les investigacions avancen es descobreixen nivells més baixos als quals poden produir efectes negatius, en canvi, les tècniques convencionals no són tan efectives a baixes concentracions. Algunes de les tecnologies que mantenen la efectivitat a baixes concentracions (precipitació, intercanvi iònic o oxidació entre d'altres) presenten altres inconvenients, com uns costos econòmics elevats i la producció de llots o efluents de poca qualitat.

En comparació, l'adsorció continua sent efectiva en aquestes condicions, i no presenta els inconvenients mencionats. Es per aquest motiu que esdevé un bon mètode per assolir uns nivells ajustats a la legislació, cada cop més estricta.

Com a valor afegit, hi ha la possibilitat de recuperar l'adsorbat tractat; amb l'obtenció d'aquests metal·loides com a subproducte, es podrien reduir les importacions si en comptes d'utilitzar la matèria prima produïda en altres països se'n fes ús del reciclat, d'aquesta manera, es podria contribuir a la disminució de la producció en origen i, per tant, en la seva extracció.

Diversos estudis s'han centrat en buscar materials sostenibles i econòmics amb una alt rendiment d'adsorció per a contaminants específics, molts dels quals s'han enfocat als metalls pesants i metal·loides.

La bioadsorció ha resultat una alternativa en molts casos, d'aquestes recerques, en concret la d'adsorció amb suro d'antimoni per a diferents estats d'oxidació (V) i (III), va donar resultats òptims (Domínguez, 2016). A més, el suro també ha demostrat ser un bon bioadsorbent d'altres elements com metalls pesants, per exemple de Cu, Zn i Ni (Chubar et al., 2003).

Altres motius per escollir el suro com a adsorbent d'aquests metal·loides són els potencials socioeconòmics i ecològics que ofereix.

L'ús d'aquest material com a matèria primera de baix cost reactiva una indústria tradicional que amb l'increment de la demanda pot generar més volum de producció i, per tant, més llocs de treball a les zones on s'explota, especialment a Catalunya i la resta d'Espanya.

A més, l'anàlisi del cicle de vida del suro, demostra que té un impacte positiu respecte a les emissions d'efecte hivernacle i, per tant, ajuda a pal·liar l'impacte del canvi climàtic.

Per tant, la importància d'aquest projecte radica en enllaçar l'eliminació de dos elements molt problemàtics com són l'arsènic i l'antimoni de les aigües amb un material sostenible de baix cost que permeti la recuperació dels materials com a matèria primera. Això suposaria una reducció de la producció en l'origen d'aquests i la potenciació de la indústria surera, que millora els ecosistemes i intervé de forma positiva en el canvi climàtic.

3. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar la potencialitat del suro com a bioadsorbent de l'antimoni (Sb) i l'arsènic (As) en mostres d'aigua.

Per tal d'assolir l'objectiu principal es defineixen els següents **objectius específics**:

- A) Avaluar la capacitat de càrrega del suro per a diferents estats de d'oxidació de l'antimoni i l'arsènic (As^{3+} , As^{5+} i Sb^{3+} , Sb^{5+}), així com les interferències que hi pugui haver entre aquests elements.
- B) Determinar la influència de les interferències per diferents anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) en l'adsorció, per recrear les condicions reals que es poden produir durant el tractament d'adsorció en aigües contaminades.
- C) Estudiar les variables (pH i T^a) en el procés de bioadsorció per tal de millorar la capacitat d'adsorció i/o la seva selectivitat.
- D) Analitzar les possibles modificacions en l'estructura del suro causades pel pretractament i procés d'adsorció.

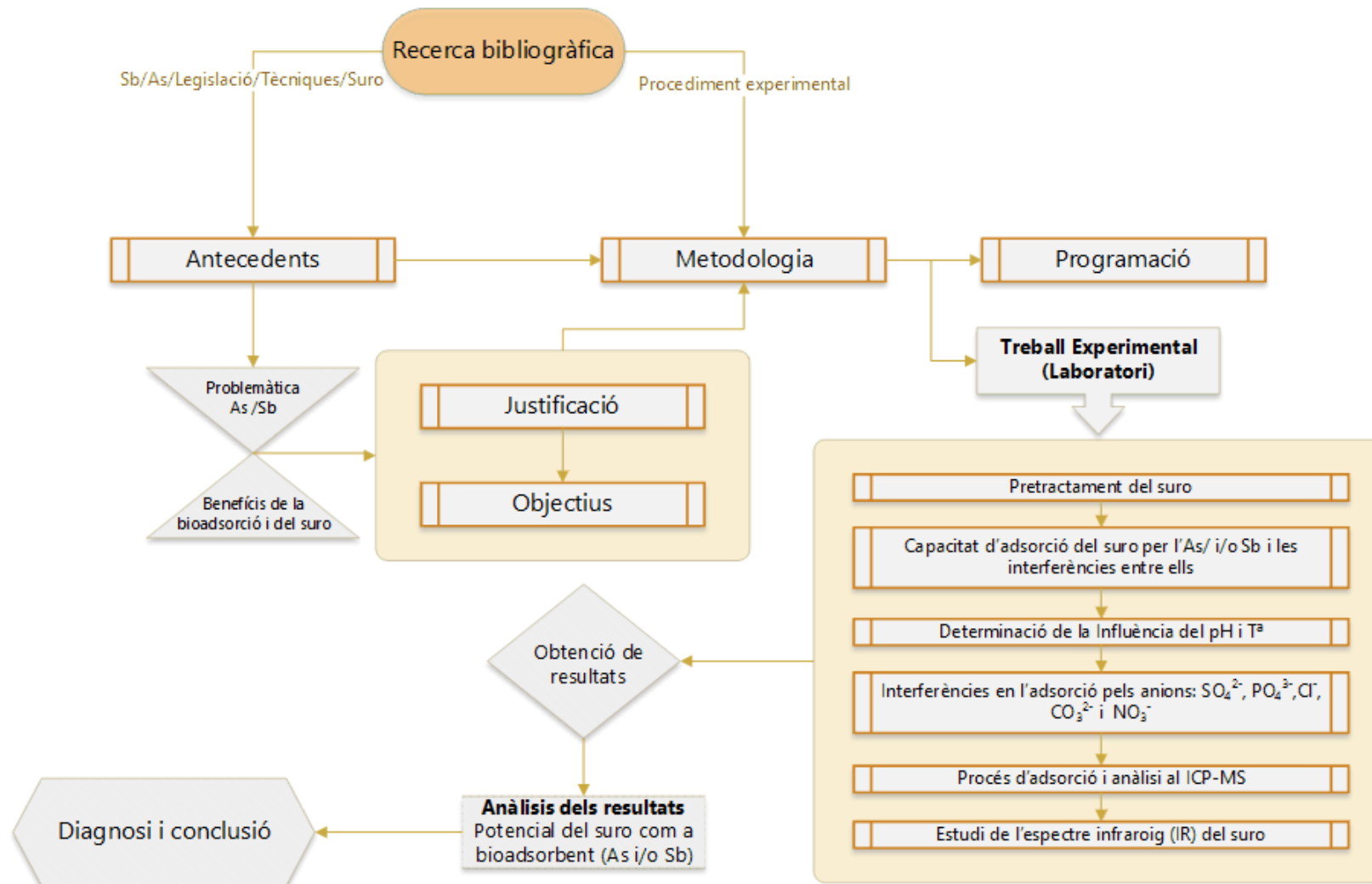
4. Metodologia

En aquest apartat, es pretén fer un seguiment detallat de la metodologia realitzada per tal d'assolir els objectius plantejats.

4.1 Diagrama metodològic del projecte

A continuació, s'exposa un diagrama on s'esquematitza tot el procediment de treball del projecte. Aquest es divideix en quatre fases (tres d'entregues parcials i l'última amb el document definitiu).

Estudi de la capacitat del suro com a bioadsorbent alternatiu per l'Arsènic i l'Antimoni



A continuació s'especifiquen tant l'equip i material utilitzats com el procediment experimental realitzat.

4.1.1 Materials i reactius

A la taula 4.1 es mostren els reactius utilitzats com adsorbat i el material adsorbent.

Taula 4.1 Material adsorbent i espècies d'adsorbat utilitzades

Adsorbent	Adsorbat
Suro de 0,5-1,0 mm de diàmetre; proporcionat per <i>Surochem SL</i> .	As (III): Arsenit de sodi (AsNaO_2)
	As (V): Sodi Hidrogen Arseniat ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
	Sb (III): Antimoni potàssic ($\text{C}_4\text{H}_4\text{HKO}_7\text{Sb}$)
	Sb (V): Hexahidroxoantimonat de potassi ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$)

REACTIUS:

- Àcid nítric (HNO_3 1M)
- Clorur d'amoni (NH_4Cl)
- Nitrat d'amoni (NH_4NO_3)
- Sulfat de sodi ($\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$)
- Fosfat d'amoni ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$)
- Fosfat monpotàssic ($\text{KH}_2\text{PO}_4^{3-}$)
- Carbonat d'amoni ($\text{NH}_4\text{CO}_3^{2-}$)
- Àcid acètic (CH_3COOH 0,2M)
- Acetat (CH_3COO^- 0,2M)
- Patró intern d'Indi (In) a 1 ppm
- Patró intern de Gal·li (Ga) a 1ppm
- Solució estàndard d'arsènic a 1ppm
- Solució estàndard d'antimoni a 1ppm
- Solució Rinse: HNO_3 al 2%

MATERIALS:

- Micropipetes (diferents volums)
- Puntetes de pipetes
- Pipetes volumètriques (diferents volums)
- Embut alemany
- Paper de filtre
- Xeringues de 5 ml
- Filtres de Milipore de 0,22 µm
- Vas de precipitats (diferents volums)
- Tubs de 50 ml de plàstic (sense falcó)
- Tubs de 5 ml de plàstic
- Vials de plàstic per l'ICP
- Espàtula

4.1.2 Fitxes tècniques dels equips

Els principals equips que s'han utilitzat per dur a terme aquest projecte són:

- 1) Agitador magnètic analògic (Asincro)
- 2) Agitador rotatiu (MRH-04)
- 3) Balança analítica (SBC 21)
- 4) Espectròmetre ICP-MS (Thermo x Series 2)
- 5) pH-metre (MICROPH 2002)
- 6) Incubadora (BM400)
- 7) Espectroscopi ATR-FTIR (TENSOR 27)

A continuació s'adjunten les fitxes tècniques de cada equip utilitzat:

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 1



Nom de l'aparell

Agitador magnètic analògic

Descripció general de l'aparell

Codi	GTS00095-03	Model	Asincro
Localització	C7/225	Marca	SELECTA

Característiques

Sense calefacció (s/c)
 Velocitat màxima (rpm): 1600
 Dimensions (cm): 9/15/19
 Orifici lateral que permet acoplar una barra com a suport
 Volum màxim d'agitació (L): 2
 Consum (W): 30
 Pes (kg): 1,5

Funcionament i ús

És una placa metàl·lica que disposa d'un interruptor general i un regulador de velocitat. Sobre la placa s'hi col·loca un vas de precipitats (o un altre recipient) que contingui líquid; juntament amb un iman plastificat. El motor de la placa produeix forces magnètiques que fan rotar l'iman, creant al líquid un flux rotatiu que permet homogeneïtat.

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 2



Nom de l'aparell	Agitador rotatiu
------------------	------------------

Descripció general de l'aparell			
Codi	2063MRH04	Model	MRH-04
Localització	C7/225	Marca	SBS

Característiques
<p>Velocitat(rpm): 5-60</p> <p>Pes màxim (kg): 5</p> <p>Pes(kg): 19</p> <p>AmpladaInterior (mm): 1500</p> <p>Alçada/amplada/fondàriaExterior (mm): 285/700/18</p> <p>Consum(W): 25</p>
Funcionament i ús
<p>Consisteix en un eix horitzontal i paral·lel a la taula que gira sobre si mateix.</p> <p>Disposa d'uns suports on es fixen els tubs d'assaig corresponents; que giraran perpendiculars a l'eix de forma que el contingut del tub caurà d'un extrem a l'altre de forma constant.</p>

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 3



Nom de l'aparell

Balança analítica

Descripció general de l'aparell

Codi	GTS0008	Model	SBC 21
Localització	C7/225	Marca	SCALTEC

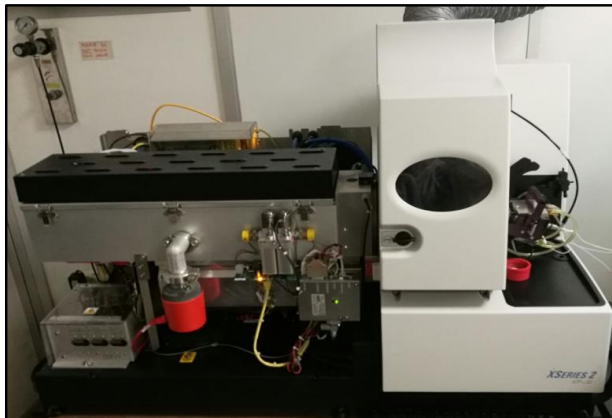
Característiques

Temps mesura (s): < 13 Tipus precisió: I Sensibilitat (mg): 0,01 / 0,1 Desviació estàndard (mg): 0,05 / 0,1 Tara (g): - 220 Rang d'aplicació (g): 0,001 - 210 Unitats: g / mg	Rang T ^a ambient: (+5 - +40)°C Rang T ^a treball: (+15 - +25)°C Llegibilitat (g): 0,00001 / 0,0001 Mida de la cassola (mm): 90 Reproductibilitat (g): 0,00002 / 0,0001 Linealitat (g): 0,00003 / 0,0002 Pes de calibratge: intern.
---	---

Funcionament i ús

La balança analítica és un equip d'alta precisió que permet pesar un objecte o un element. Permeten obtenir valors amb una gran exactitud. Requereix una calibració prèvia i una localització allunyada de vibracions o moviments.

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 4



Nom de l'aparell	ICP-MS
------------------	--------

Descripció general de l'aparell			
Codi	GTS0232-01	Model	Thermo X Series 2
Localització	C7/013.1	Marca	THERMO ELEMENTAL

Característiques
<p>Resolució (R): 300 / 4.000 / 10.000</p> <p>Fons de pic (cps): < 0,2</p> <p>Límit de detecció: fg / L</p> <p>Estabilitat <1% RSD (min): 10</p> <p>Estabilitat <2% RSD (min): 60</p>
Funcionament i ús
<p>La funció de l'espectròmetre de masses consisteix en separar els ions en funció de la relació càrrega/massa mitjançant l'ús d'una torxa de plasma.</p>

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 5



Nom de l'aparell

pH-metre

Descripció general de l'aparell

Codi	GTS0010-01	Model	MICROPH 2002
Localització	C7/208	Marca	CRISON

Característiques

Escala de mesura: pH: 0-14 mV: fins a 1999
Resolució: 0,01 pH / 1 mV
Estabilitat de lectura: Variació màxima de 0,1 mV en 5 seg
Deriva tèrmica: 0,002 pH/°C
Autocalibració: Reconeix 3 solucions i tampó a pH 7,02/4,00/2,00/9,26
Alimentació: 220V 50/60Hz
Dimensions (mm): 300/80/220
Pes (kg): 2,5

Funcionament i ús

Equip de mesura que permet la determinació de la concentració d'ions hidrogen presents en dissolucions. L'equip consta d'un elèctrode selectiu als ions hidrògen i medeix la diferència de potencial mitjançant una membrana de vidre que separa la dissolució de l'analit d'una dissolució de referència d'una acidesa fixe.

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 6



Nom de l'aparell	Incubadora
------------------	------------

Descripció general de l'aparell			
Codi	EQUIPO GTS0012	Model	BM400
Localització	C5/208	Marca	Memmert

Característiques
<p>Temperatura màx. (°C): 70 Dimensions (cm): 48/60/40 Volts (V): 220 Hertz (Hz): 50 Potència (W): 1.000</p>
Funcionament i ús
<p>Permet posar una mostra o un conjunt de mostres a una temperatura concreta, la qual es manté constant dins la incubadora. Cal col·locar les mostres a l'interior i ajustar la temperatura desitjada.</p>

FITXA TÈCNICA D'EQUIP 7



Nom de l'aparell	Espectroscopi ATR-FTIR
------------------	------------------------

Descripció general de l'aparell			
Codi	BSAQC005/1	Model	SENSOR 27
Localització	Sala ATR-FTIR	Marca	BRUKER

Característiques
<p>Software associat: OPUS</p> <p>Rang (cm^{-1}): 7.500 - 370</p> <p>Resolució (cm^{-1}): 1 - 0,5</p> <p>Precisió (cm^{-1}): 0,01 - 2.000</p> <p>Precisió dels fotons (%): 0,1</p> <p>Velocitat d'escaneig (mm/seg): 3 velocitats (1,4 - 12,7)</p> <p>Potència (W): 180</p>
Funcionament i ús
<p>Dóna com a resposta un espectròmetre en funció de les vibracions que pateixen els àtoms sotmesos a fotons de llum infraroja. Dóna molta informació sobre els diferents grups funcionals que conté l'analit. És necessari la utilització d'un blanc entre mostra i mostra.</p>

4.1.3 Procediment experimental

Per tal d'assolir els objectius plantejats, es requereix el disseny del treball experimental, per això es planifiquen una sèrie d'activitats relacionades. A la taula 4.2 es sintetitzen aquestes activitats.

Taula 4.2 Activitats pel procediment experimental

Activitats
I Pretractament del suro
II Capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i antimoni
III Interferències en l'adsorció entre As i Sb (en ambdós estats d'oxidació)
IV Determinació de la influència del pH
V Determinació de la influència de la temperatura
VI Interferències en l'adsorció pels anions: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} i NO_3^-
VII Procés d'adsorció
VIII Anàlisi de les mostres (ICP-MS)
IX Estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro

4.1.3.1 Activitat I: Pretractament del suro

És necessari tractar el suro abans de qualsevol experimentació per tal d'activar els seus grups funcionals, ja que aquests serveixen com a llocs d'unió per a l'intercanvi d'ions i reaccions complexes relacionades amb el procés d'adsorció (Morillo, 2013). El procediment a seguir per a pretractar 300 g de suro és el següent:



Figura 4.1 Aspecte del suro granulat després del pretractament.

- Preparar 1 litre d' HNO_3 (0,01M) a partir de la solució d' HNO_3 (1M).
- Cobrir completament els 300 g de suro amb el litre d'àcid nítric (0,01M) en un vas de precipitats d'1,5 L de capacitat.
- Agitar la mescla en l'agitador magnètic de forma continua durant 4 hores.

- Filtrar el sobrenedant amb paper de filtre i l'ajuda d'un embut alemany.
- Assecar la fase sòlida a l'estufa durant 24 hores a 40°C. A la figura 4.1 es pot veure el producte final.

4.1.3.2 Activitat II: Capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i antimoni

Per obtenir la capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i l'antimoni es segueix el següent procediment experimental:

Preparació de les solucions "mare":

- **As (III):** Arsenit de sodi (AsNaO_2) → 250 mL a 1.000 ppm: **0,433 g** de reactiu.
 - **As (V):** Hidrogen Arseniat ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) → 250 mL a 1.000 ppm: **1,041 g** de reactiu.
 - **Sb (III):** Sodi Antimoni potàssic ($\text{C}_4\text{H}_4\text{HKO}_7\text{Sb}$) → 250 mL a 1.000 ppm: **0,685 g** de reactiu.
 - **Sb (V):** Hexahidroxoantimonat de potassi ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$) → 250 mL a 1.000 ppm: **0,539 g** de reactiu.
- Calcular els grams de cada reactiu per obtenir 250 mL a 1.000 ppm.
 - Enrasar en matràs aforat de 250 mL amb aigua Mili-Q.
 - En el cas del Sb (V), degut a la baixa solubilitat, es requereix sonicar la solució durant 2 hores per poder diluir el reactiu.
 - Guardar les mostres a la nevera a 4°C per assegurar la seva conservació.

Preparació de les solucions per al procés d'adsorció:

- Per tal d'obtenir les dues mostres d'adsorbat (As i Sb) amb una molaritat equivalent, es partirà de la següent relació de concentracions:

$10 \text{ ppm Sb} \rightarrow 0,082 \text{ mmol Sb/L}$ $0,082 \text{ mmol Sb/L} \rightarrow 6,1 \text{ ppm As}$
--

- Es preparen 250 mL a 10 ppm d'antimoni (III) i (V) i 6,1 ppm d'arsènic (III) i (V), a partir de la dilució de les solucions mare de 1.000 ppm corresponents. Es calcula a partir de la fórmula següent:

$$(1) C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Ci: Concentració inicial – Cf: Concentració final

Vi: Volum inicial – Vf: Volum final

Donant com a resultats:

- 1,5 ml As (III) 1.000 ppm en 250 ml → 250 ml As (III) 6,1 ppm
- 1,5 ml As (V) 1.000 ppm en 250 ml → 250 ml As (V) 6,1 ppm
- 2,5 ml Sb (III) 1.000 ppm en 250 ml → 250 ml Sb (III) 10 ppm
- 2,5 ml Sb (V) 1.000 ppm en 250 ml → 250 ml Sb (V) 10 ppm

Condicionament per al procés d'adsorció:

- Es pesen 25 mg de suro tractat en 12 tubs de 50 ml.
- Amb micropipeta, afegir 2,5 ml de les següents solucions als tubs amb suro:
 - As (III) 6,1 ppm → 2,5 ml x (3 repeticions)
 - As (V) 6,1 ppm → 2,5 ml x (3 repeticions)
 - Sb (III) 10 ppm → 2,5 ml x (3 repeticions)
 - Sb (V) 10 ppm → 2,5 ml x (3 repeticions)
- Es realitza el procés d'adsorció (Activitat VII).

4.1.3.3 Activitat III: Interferències en l'adsorció entre As i Sb

Com l'antimoni i l'arsènic són metal·loides semblants que acostumen a trobar-se junts al medi ambient, s'analitzaran les interferències que es poden produir entre ells, tenint en comptes els estats d'oxidació (III) i (V) en ambdós casos.

Preparació de les solucions per al procés d'adsorció:

- Preparar quatre solucions de 250 ml afegint els volums descrits a la taula 4.3 de les solucions mare de 1.000 ppm en un matràs aforat de 250 ml, després enrasar amb aigua Mili-Q.

Taula 4.3 Solucions d'interferències entre As (III), As (V) i Sb (III), Sb (V).

	As(III)/Sb(III)	As(V)/Sb(V)	As(III)/Sb(V)	As(V)/Sb(III)
²	Sb(III)/As(III)	Sb(V)/As(V)	Sb(V)/As(III)	Sb(III)/As(V)
Volum As(III) 1000ppm	1,5 ml	-	1,5 ml	-
Volum As(V) 1000ppm	-	1,5 ml	-	1,5 ml
Volum Sb(III) 1000ppm	2,5 ml	-	-	2,5 ml
Volum Sb(V) 1000ppm	-	2,5 ml	2,5 ml	-

Condicionament per al procés d'adsorció:

- Es pesen 25 mg de suro tractat en 24 tubs de 50 ml.
- Amb micropipeta, afegir alíquotes de 2,5 ml de les següents solucions als tubs amb suro:

Per analitzar l'arsènic:

As(V)/Sb(III) → 2,5ml x (3 repeticions)
 As(III)/Sb(V) → 2,5ml x (3 repeticions)
 As(III)/Sb(III) → 2,5ml x (3 repeticions)
 As(V)/Sb(V) → 2,5ml x (3 repeticions)

Per analitzar l'antimoni:

Sb(III)/As(V) → 2,5ml x (3 repeticions)
 Sb(V)/As(III) → 2,5ml x (3 repeticions)
 Sb(III)/As(III) → 2,5ml x (3 repeticions)
 Sb(V)/As(V) → 2,5ml x (3 repeticions)

- Es realitza el procés d'adsorció (Activitat VII)

4.1.3.4 Activitat IV: Determinació de la influència del pH

Preparació de les solucions tampó

- Es preparen 100 ml per a cadascuna de les solucions tampó a diferents pH coneguts: 2 / 3,6 / 4 / 4,4 / 5 / 5,6 / 6,5 barrejant volums d'àcid acètic i acetat a 0,2 M (Morillo, 2013). Les relacions de volums es calculen en base a la equació:

² Es consideren les mateixes solucions amb diferent nomenclatura, és a dir, As (III)/Sb (III) seria el mateix que Sb (III)/As (III), però en altres activitats es separa cada solució en dues alíquotes per determinar l'arsènic i l'antimoni respectivament.

$$(2) \quad pH = pKa + \log \left(\frac{base}{àcid} \right)^3$$

Corba de pH de l'arsènic⁴:

- Es dilueixen les solucions mare d'As (III), As (V) de 1.000 ppm en 100 ml a 100 ppm. Per a cadascuna de les solucions tampó preparades (2 / 3,6 / 4 / 4,4 / 5 / 5,6 / 6,5). La relació de dilució seria 10 ml de cada solució mare enrasats amb 90 ml de la solució tampó corresponent en un matràs aforat.
- Es tornen a diluir les solucions tamponades d'arsènic de 100 ppm en 50 ml a 6,1 ppm amb les corresponents solucions tampó.

Condicionament per al procés d'adsorció:

- Es pesen 25 mg de suro en 28 tubs.
- Amb micropipeta, afegir 2,5 ml de cadascuna de les solucions tamponades d'arsènic (III) i (V) a 6,1 ppm (2 repeticions) als tubs amb suro.
- Es realitza el procés d'adsorció (Activitat VII).

Solucions tamponades d'arsènic i antimoni al pH de treball:

- Després d'analitzar les corbes, es determina que el pH de treball serà **5,6**. Per tant, es preparen també 100 ml de solució tamponada a 10 ppm a aquest pH per antimoni (III) i (V).
- Les solucions es guarden a la nevera a 4°C.

4.1.3.5 Activitat V: Determinació de la influència de la temperatura

Condicionament per al procés d'adsorció:

- Es pesen 25 mg de suro tractat en 6 tubs de plàstic.
- S'afegeixen alíquotes de 2,5 ml de les solucions tamponades d'antimoni⁵ (III) i (V) de 10 ppm a pH 5,6 de l'activitat IV (x 3 repeticions) als tubs amb suro.

³ pK_a acètic/acetat= 4,74

⁴ No es realitza el procediment experimental per a la corba de pH de l'antimoni perquè es va determinar en una altra d'investigació (en curs) a càrrec del departament GTS (Grup de Tècniques de Separació) de la UAB supervisada per Domínguez, M.

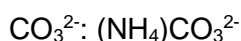
⁵ Es descarta l'anàlisi de l'arsènic a causa de les baixes concentracions d'adsorció en les activitats anteriors.

- Es realitza el procés d'adsorció (Activitat VII), modificant l'agitador rotatiu per la incubadora a 45°C.⁶

4.1.3.6 Activitat VI: Interferències en l'adsorció pels anions

Preparació de les solucions d'anions:

- Es preparen 100 ml de cadascuna de les solucions d'anions a 0,5 M amb els següents reactius, s'afegeix el pes calculat i s'enrasa al matràs aforat de 100 ml amb aigua Mili-Q:



Preparació de les solucions d'adsorbat amb interferències per anions:

- Per tal d'assolir una relació 1:200 (pes adsorbat : pes interferent) es calcula que la molaritat corresponent als interferents ha de ser de 16,4mM (0,0082mM x 200) (Moriillo, 2013).
- En base a l'equació (1) es determinen les següents proporcions per fer 50 ml de cada una de les solucions l'arsènic i l'antimoni amb interferents per anions i tamponada a pH 5,6, tal com s'observa a la taula 4.4.

Taula 4.4 Proporcions per a la realització de 50ml solucions de solucions tamponades a 5,6 de 10ppm en l'Antimoni i 6,1ppm d'arsènic. Amb una relació 1:200 (adsorbat:interferent)

	Arsènic (III) i (V)	Antimoni (III) i (V)
Solució adsorbat a 100 ppm (ml)	3,05	5
Interferent anió a 0,5 M (ml)	1,64	1,64
Solució tampó pH 5,6 (ml)	45,31	43,36

⁶ Es descarta l'anàlisi amb altres temperatures (55/65/75/90°C) degut a l'augment menyspreable que es produeix a 45°C

- Es fa una dilució 1:10 per obtenir 10 ppm en l'antimoni i 6,1 ppm en l'arsènic. S'enrasa amb solució tampó pH 5,6.

Condicionament per al procés d'adsorció:

- Es pesen 25 mg de suro tractat en 48 tubs de plàstic.
- S'afegeixen alíquotes de 2,5 ml de les solucions 10 i 6,1 ppm amb interferents d'anions tamponades als tubs de suro (x 2 repeticions).
- Es realitza el procés d'adsorció (Activitat VII).

4.1.3.7 Activitat VII: Procés d'adsorció

- S'agiten els tubs de suro amb les alíquotes corresponents durant 24 hores a l'agitador rotatiu.
- Després del temps d'agitació, decantar el sobrenedant en una xeringa de 5 ml i filtrar amb filtres Milipore 0,22 µm. Es recull el filtrat en tubs de plàstic (Es pot veure el procés a les figures 4.2, 4.3 i 4.4)
- Guardar les mostres a la nevera a 4°C fins a l'anàlisi al ICP-MS.



Figura 4.2 Agitació dels tubs amb suro i mostra

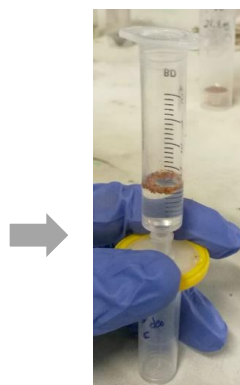


Figura 4.3. Filtració del sobrenedant.



Figura 4.4. Aspecte de la mostra filtrada abans de ser analitzada al ICP-MS.

4.1.3.8 Activitat VIII: Anàlisi de les mostres (ICP-MS)

L'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament és una tècnica quantitativa, amb una gran precisió i sensibilitat. Pot analitzar qualsevol element que tingui un potencial d'ionització inferior al de l'argó i a més permet l'anàlisi múltiple de mostres.

Requereix que les mostres estiguin líquides, les quals seran bombejades al nebulitzador on es transformaran en aerosol mitjançant plasma (produït pel gas argó) a temperatures de fins 10.000°K. Això produeix una ionització dels àtoms de

la mostra i es separen segons la seva càrrega/massa. Finalment arribaran al detector on seran quantificats.

De cara a la preparació de les mostres per a l'anàlisi a l'ICP, s'agafen les mostres líquides de la nevera. A causa de la sensibilitat de l'ICP, té un límit de detecció molt baix, les mostres s'han de diluir a nivells de ppb. També requereix un calibratge. Per fer-ho es segueix el següent procediment:

Preparació de les mostres:

- Es fa una dilució⁷ 1:10 (arsènic) i 1:100 (antimoni) de les mostres filtrades en les activitats anteriors, per fer-ho es segueix el següent procediment:
 - Mostres d'arsènic: 1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm de Gal·li (Ga)⁸ + enrasar amb 8,9 ml de solució *Rinse*.
 - Mostres d'antimoni: 0,1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm d'Indi (In)⁹ + enrasar amb 9,8 ml de solució *Rinse*.

Calibratge de l'ICP:

- S'utilitza com a mostra una solució d'arsènic/antimoni de concentració coneguda (1 ppm) i es realitzen successives dilucions de la mostra [0, 2, 10, 30, 50 i 100] ppb mantenint sempre un volum de 0,1 ml de patró intern (Ga per l'As i In per l'Sb).

Anàlisi a l'ICP-MS:

- Es col·loquen els vials amb les mostres a l'ICP-MS juntament amb les solucions de calibrat. Es segueix un ordre conegut i s'introdueix les coordenades al programa informàtic.
- El funcionament del ICP és automàtic, però requereix supervisió.
- Un cop s'obtenen els resultats s'han de processar per obtenir les unitats desitjades (mg d'arsènic o antimoni / g de suro).

⁷ La relació de mostra es de 1:10 per a l'arsènic i 1:100 per a l'antimoni, perquè en aquest últim s'esperen majors concentracions.

⁸ En les mostres d'arsènic s'utilitza Gal·li (Ga) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les interferències, ja que té una massa propera a la de l'As.

⁹ En les mostres d'antimoni s'utilitza Indi (In) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les interferències ja que té una massa propera a la del Sb.

4.1.3.9 Activitat IX: Estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro

La regió infraroja engloba les regions de l'espectre que es troben en un nombre d'ona d'entre 12.800 i 10 cm^{-1} aproximadament, el que correspon a longituds d'ona de 0,78 a 1.000 μm .

Pel que fa a la preparació de les mostres, es s'agafen les solucions 10ppm d'Sb i 6,1ppm d'As. S'analitzarà l'antimoni i arsènic en ambdós estats d'oxidació i les combinacions entre ells. A més a més també s'analitza una mostra de suro abans del pretractament amb HNO_3 i una altra després del pretractament, un total de 10 mostres. No es fan replicats.

Les condicions usades per la tècnica ATR-FTIR són les següents:

- Resolució (R): 4 cm^{-1}
- Rang de mesura: (4.000 – 600) cm^{-1}
- Scans¹⁰: 256
- Blanc utilitzat: aire

Les condicions de mesura són al buit, per tant, entre mostra i mostra es requereix una acurada neteja de la zona on es col·loca la mostra. També s'ha de mesurar el blanc cada cop que es canvia de mostra. Per tal de realitzar l'anàlisi, es posa una petita quantitat de l'analit dins l'equip de forma que cobreixi totalment un quadrat petit (on es col·loca la mostra). Posteriorment el feix de llum travessarà el quadrat i il·luminarà la mostra permetent l'obtenció de l'espectre.

¹⁰ Els scans són el nombre de mesures sobre el mateix punt de l'analit. El resultat d'aquestes mesures és un promig dels scans totals.

5. Programació

		Any	2017																					
		Mes	Febrer				Març					Abril				Maig					Juny			
		Setmana	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Seguiment	Reunions																							
	Seminaris																							
Treball Teòric	Recerca bibliogràfica																							
	Redacció de la memòria																							
	Anàlisis dels resultats																							
Treball Experimental	Activitat I: Pretractament del suro																							
	Activitat II: Capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i antimoni																							
	Activitat III: Interferències en l'adsorció entre As i Sb (en ambdós estats d'oxidació)																							
	Activitat IV: Determinació de la influència del pH																							
	Activitat V: Determinació de la influència de la temperatura																							
	Activitat VI: Interferències en l'adsorció pels anions: SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ i NO ₃ ⁻																							
	Activitat VII: Procés d'adsorció																							
	Activitat VIII: Anàlisi de les mostres (ICP-MS)																							
	Activitat IX: Estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro																							

6. Resultats i discussió

A continuació s'exposen els resultats obtinguts per a les activitats experimentals que s'han realitzat seguint la metodologia explicada a l'apartat corresponent.

6.1 Capacitat d'adsorció del suro

Respecte a l'avaluació de la capacitat de càrrega del suro per l'antimoni i l'arsènic, i d'acord amb la metodologia seguida a l'activitat II: Capacitat d'adsorció inicial per l'arsènic i l'antimoni i l'activitat III: Interferències en l'adsorció entre As i Sb. S'han obtingut els següents resultats (veure les taules de resultats a l'Annex):

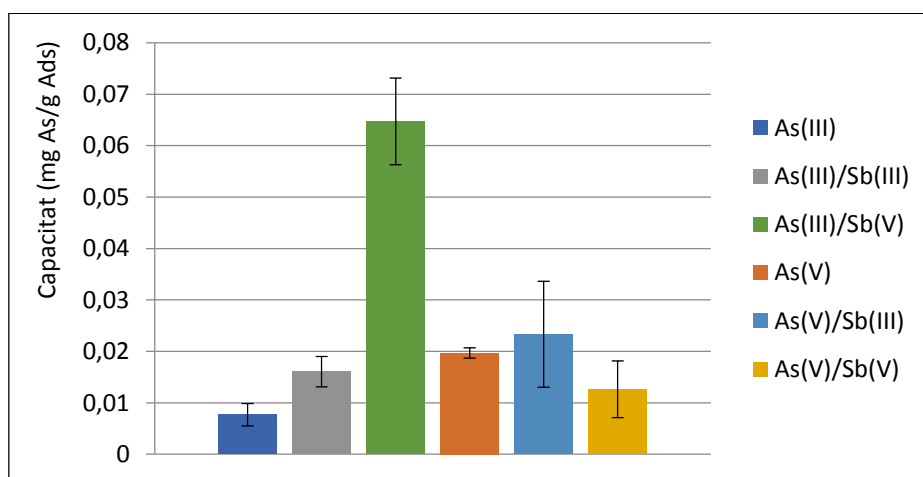


Figura 6.1 Capacitat d'adsorció del suro* per As (III) i As (V) en presència d'interferències de Sb (III) i Sb (V).

Segons els resultats de la figura 6.1, on es determina la capacitat d'adsorció del suro per les diferents espècies d'arsènic juntament amb les interferències produïdes per l'antimoni, es pot observar que:

- La capacitat d'adsorció màxima d'arsènic és dona en As (III) amb presència de Sb (V), assolint uns nivells de 0,064 mg d'As/g suro.
- Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més As(V) que As (III), no obstant, en presència de Sb (V) aquesta tendència s'inverteix.
- L'adsorció d'As (V) es manté constant, les diferències en presència d'Sb (III) o (V) son menyspreables.

[*Les unitats per la capacitat d'adsorció del suro es donen en mg d'adsorbat (As/Sb) retingut per cada g d'adsorbent (suro).]

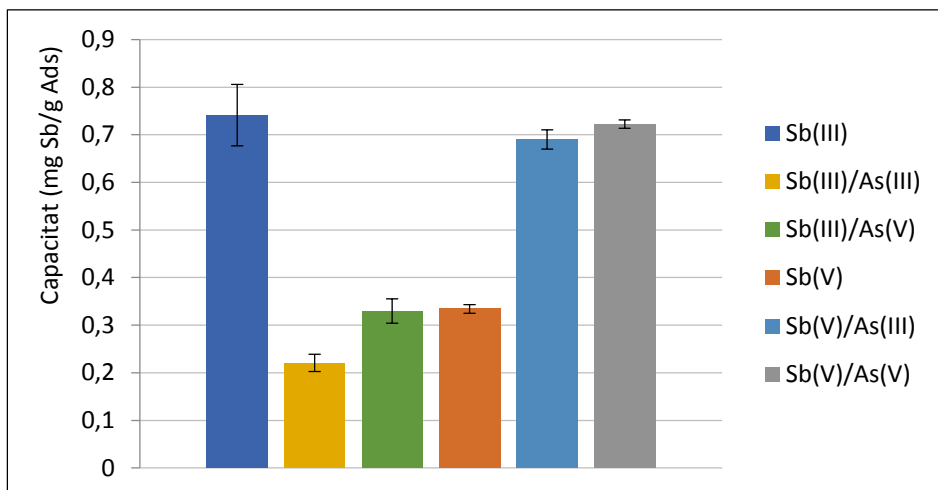


Figura 6.2 Capacitat d'adsorció del suro* per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències d'As (III) i As (V).

Respecte als resultats obtinguts a la figura 6.2, on es determina la capacitat d'adsorció del suro per les diferents espècies d'antimoni juntament amb les interferències produïdes per l'arsènic, es pot observar el següent:

- La capacitat d'adsorció màxima en antimoni es dona en Sb (III), assolint uns nivells de 0,74 mg de Sb/g suro, el segueixen de prop les combinacions de Sb (V)/As (V) amb 0,72 mg de Sb/g suro i Sb (V)/As (III) amb 0,69 mg de Sb/g suro
- Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més Sb (III) que Sb (V), no obstant, en presència d'interferències d'arsènic, Sb(III) disminueix en canvi Sb(V) augmenta.

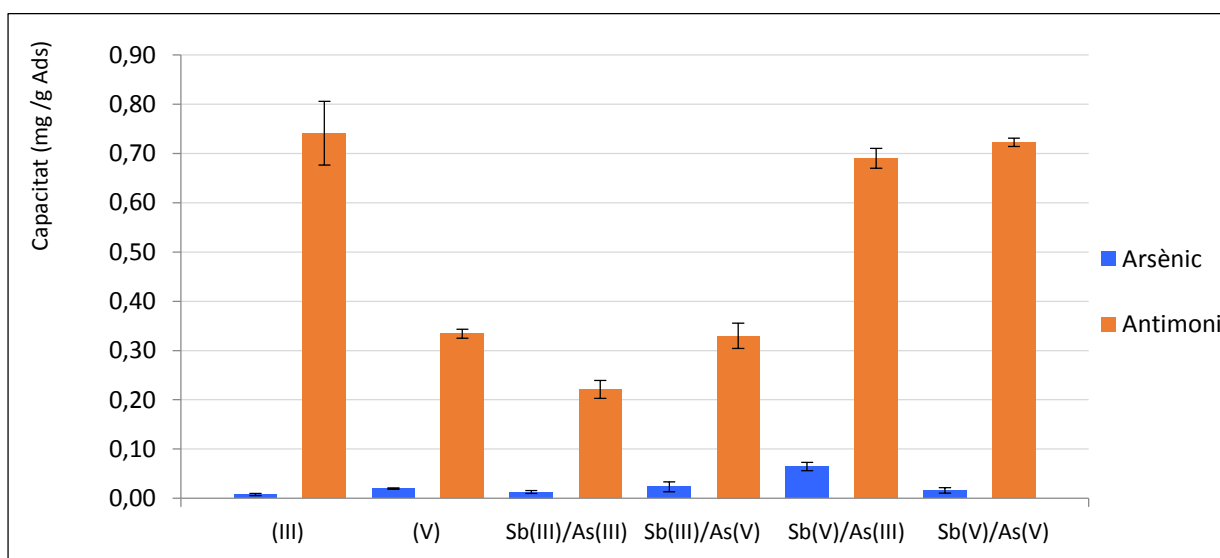


Figura 6.3 Comparació de la capacitat d'adsorció per arsènic i antimoni i les interferències entre ells.

Comparant els resultats d'adsorció dels dos metal·loides a la figura 6.3, l'adsorció d'antimoni es superior a la de l'arsènic. Es pot afirmar que:

- La capacitat d'adsorció mitjana de l'antimoni (al voltant de 0,5 mg Sb/g suro) és 10 vegades superior a l'adsorció mitjana d'arsènic (aproximadament 0,05 mg As/g suro).

Si es comparen les capacitats d'adsorció de l'arsènic i l'antimoni en els dos estats d'oxidació (III) i (V) amb altres adsorbents, l'eficiència d'adsorció resulta extremadament baixa per l'arsènic, que per exemple, amb quitosán activat (bon adsorbent en general) assolix un màxim d'adsorció de 197,5 mg/g per l'As (V) (Martínez, 2004).

El suro té major afinitat per l'antimoni, però també té una baixa adsorció comparant-lo amb altres adsorbents com els compostos organometàl·lics de zirconi modificat (amb cost econòmic i energètic de preparació elevat), on el Sb (III) aporta una capacitat d'adsorció de 61,8 mg/g i per l'Sb (V) de 105,5 mg/g (Xingyu, et al., 2017).

No obstant, en la relació entre adsorbat i adsorbent (1:1000 p/p), s'han assolit uns nivells de rendiment per a Sb (III) d'aproximadament el 90% (veure figura 6.4). En el cas del Sb (V) oscil·la sobre el 40% i en l'arsènic el rendiment és menyspreable en ambdós estats d'oxidació.

Per tant, en aquestes condicions, es pot afirmar el suro resulta un bon adsorbent per Sb (III) a baixes concentracions.

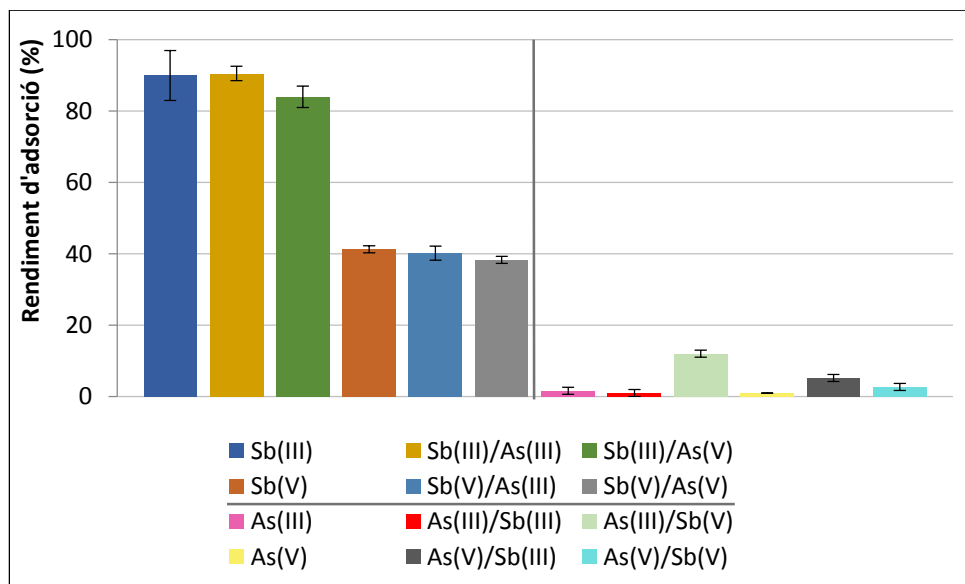


Figura 6.4 Rendiments d'adsorció (%) respecte a la diferència de concentracions abans i després de l'adsorció en una proporció 1:1000 (p adsorbat: p adsorbent).

6.2 Estudi de la influència del pH

D'acord amb la metodologia descrita a l'activitat IV: determinació de la influència del pH, s'estableix la següent corba de pH per l'Arsènic:

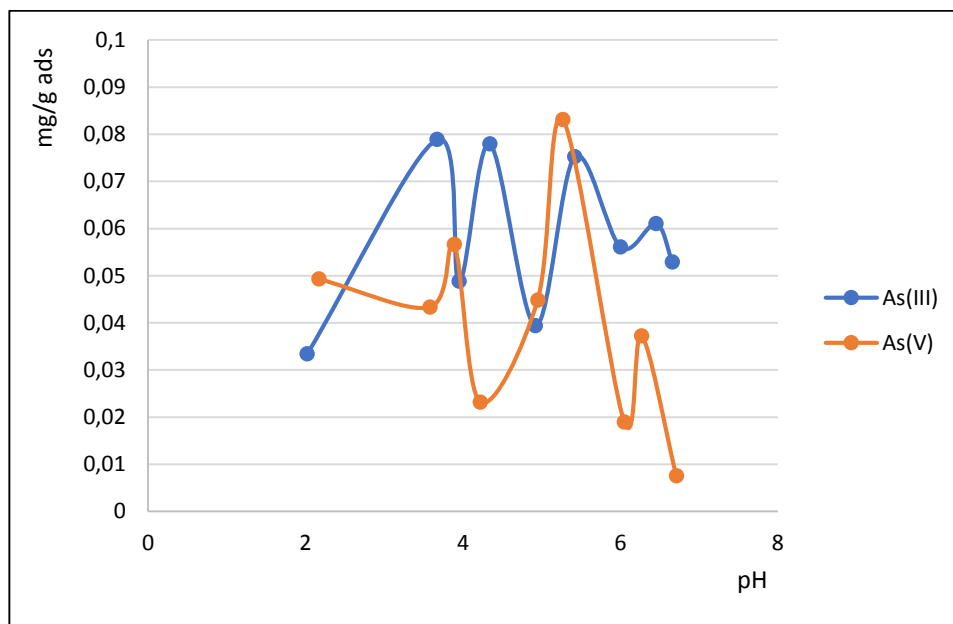


Figura 6.5 Corba de pH per l'adsorció d'As (III) i As (V)

Segons els resultats que es mostren a la figura 6.5, es pot determinar que:

- No es detecta un patró definit en cap dels estats d'oxidació de l'arsènic. El fet que es produeixin adsorpcions tant baixes en els dos casos fa que les variacions siguin inferiors a 0,1 mg/g. Per tant, es determina que no hi ha diferències significatives en la influència del pH.

A continuació (figura 6.6) es mostra la corba de pH per l'antimoni:

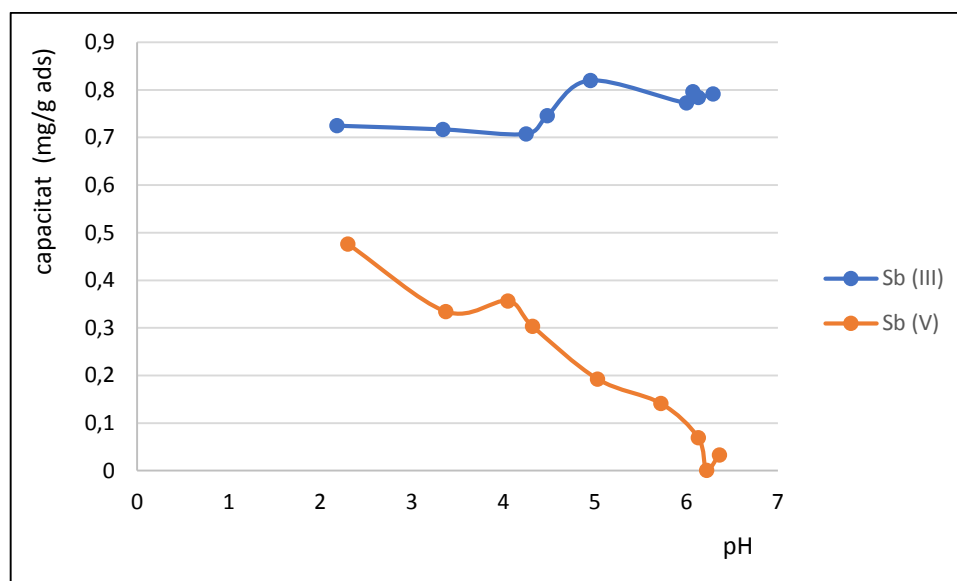


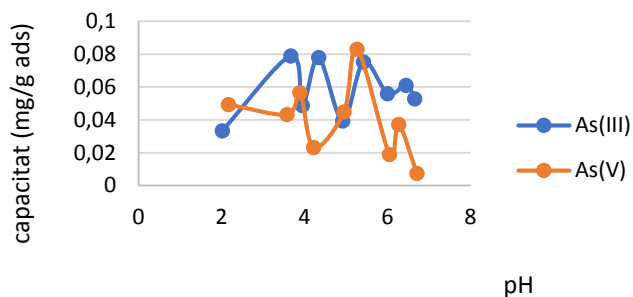
Figura 6.6 . Corba¹¹ de pH per l'adsorció de Sb (III) i Sb (V)

- S'observa que per Sb (III) hi ha una tendència lineal fins a pH 4, a partir del qual hi ha un lleuger augment fins assolir la màxima adsorció a pH 5, la qual continua pràcticament constant.
- Per Sb (V) hi ha una disminució proporcional a l'augment de pH fins a perdre gairebé tota la capacitat d'adsorció a pH > 6.

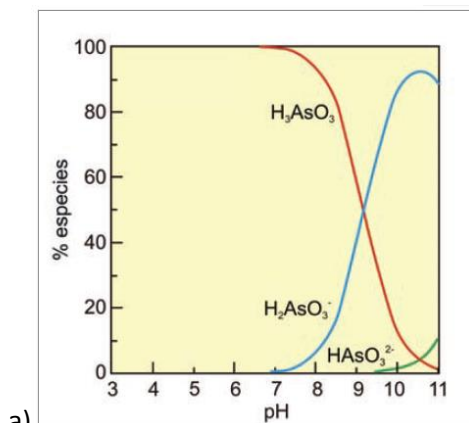
Finalment, es determina com a òptim un pH de 6 (5,6 en la solució tampó real). A causa dels resultats d'adsorció d'arsènic poc efectius i el comportament oposat entre Sb (III) i Sb (V), es decideix potenciar l'adsorció del Sb (III) al presentar millors resultats que la resta.

Respecte els resultats de les corbes de pH, es procedeix a comparar els gràfics amb els diagrames d'espècies corresponents per veure la influència en l'adsorció de les espècies predominants de cada metal·loide en ambdòs estats d'oxidació.

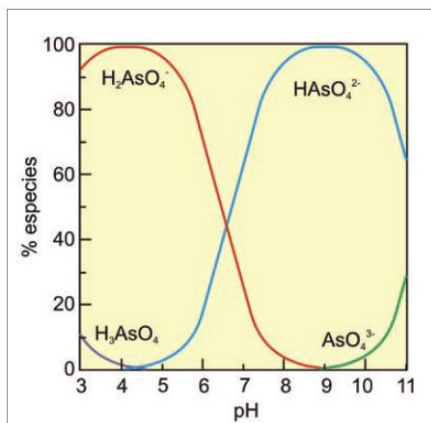
¹¹ La corba de pH per l'antimoni es va determinar en una altra d'investigació (en curs) a càrrec del departament GTS (Grup de Tècniques de Separació) de la UAB supervisada per Domínguez, M.



(1)

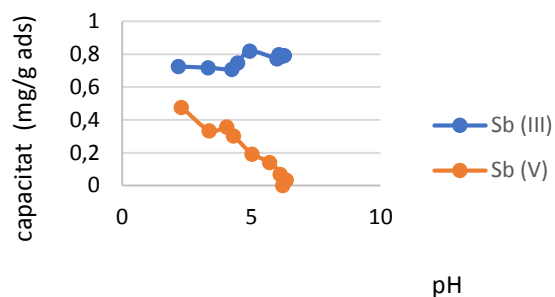


a)



b)

Figura 6.7 Corba de pH de l'arsenic (1) amb el diagrama de distribució d'espècies de l'arsenic segons el pH on a) correspon al As(III) i b) a As(V).



(2)

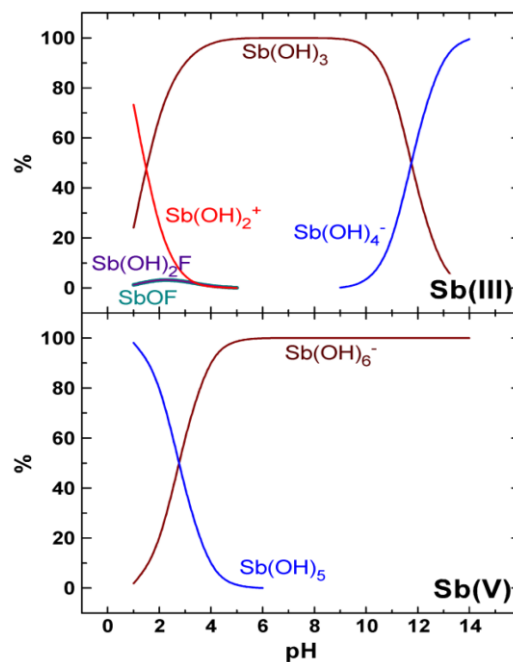


Figura 6.8 Corba de pH de l'antimoni (2) amb el diagrama de distribució d'espècies de l'antimoni per als estats d'oxidació Sb(III) i Sb(V) segons el pH

En el cas de l'**arsenic**, i com s'observa a la figura 6.7, es mostra la corba de pH juntament amb el diagrama d'espècie. En quant a la relació entre ells, no s'identifiquen patrons associats a la seva distribució. Tot i això és probable que al tenir uns resultats d'adsorció tant baixos ($<0,1\text{mg As/g suro}$) els marges d'error de la metodologia provoquin desviacions amplificades per l'escala.

En el cas de l'**antimoni** (veure figura 6.8) es pot observar una tendència similar entre la corba de pH i el diagrama d'especiació.

- **Sb (III):** La corba de pH té un comportament bastant lineal, que correspon amb l'espècie $\text{Sb}(\text{OH})_3$ que, en el rang estudiat entre pH 2-8, es manté com a espècie majoritària assolint el màxim a pH 5, igual que a la corba de pH.
- **Sb (V):** L'adsorció té una disminució lineal igual que el comportament de $\text{Sb}(\text{OH})_5$, tots dos disminueixen fins arribar al mínim a pH 6, alhora, coincideix amb la màxima concentració de l'anió $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Per tant, en l'anàlisi dels resultats obtinguts per a les corbes de pH de l'antimoni, s'identifica una relació entre l'abundància d'algunes espècies per l'Sb(III) s'adsorbeix $\text{Sb}(\text{OH})_3$ i per Sb(V) s'adsorbeix $\text{Sb}(\text{OH})_5$, en concret l'adsorció disminueix en presència d'espècies amb càrrega negativa i es veu afavorida amb espècies neutres.

6.3 Estudi de la influència de la temperatura

Pel que fa la metodologia descrita a l'activitat V: Determinació de la influència de la temperatura, s'obtenen els resultats de la figura 6.9, on s'observa un increment de l'adsorció del 18,6% per el Sb (III) i del 15,7% per el Sb (V). Aquestes dades s'expressen en tant per cent respecte als resultats obtinguts en les mostres analitzades a temperatura ambient (0,8 mg Sb/g ads i 0,2, respectivament).

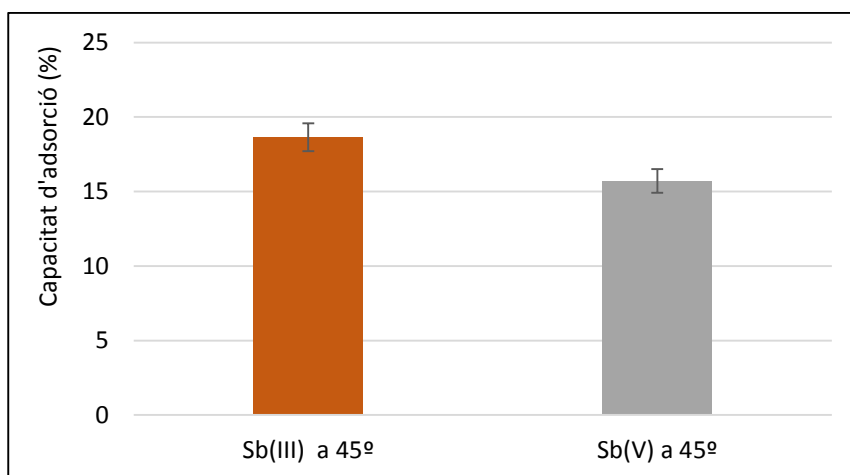


Figura 6.9 Capacitat d'adsorció per antimoni (III) i (V) a 45°C.

D'acord amb els resultats obtinguts per l'antimoni (figura 6.9), és necessari un anàlisi dels increments esmentats per tal de justificar si la influència de la temperatura es podria

extrapolar a grans escales, que és el propòsit de la investigació si es demostrés una gran eficàcia en l'absorció d'antimoni a l'incrementar la temperatura.

Per tal d'extrapolar les dades obtingudes es suposa un sistema en el qual es vol escalfar un volum de 1.000 L d'aigua de 15°C fins a 45°C:

DADES:

· Calor específica de l'aigua (c): 4.180 J · Kg⁻¹ · K⁻¹

· m = 1.000 L d'H₂O ≈ 1 Kg d'H₂O

· Δt = 45°C – 15°C = 30°C

· Tarifa PVPC: 0,12381€/kWh

Fórmula¹²: $Q = c \cdot m \cdot \Delta t$ (3)

$$Q = 4.180 \cdot 1 \cdot 30$$

$$Q = 125.400 \text{ J} \rightarrow \mathbf{125,4 \text{ KJ}}$$

$$125,5 \text{ KJ} \frac{1 \text{ kWh}}{3.600 \text{ KJ}} = \mathbf{0,035 \text{ kWh}}$$

Preu per escalfar 1 m³ d'aigua: 0,035 kWh · 0,12381 €/kWh = **0,0043 €/dia**

Per una depuradora amb un cabal mitjà de 20.000 m³/dia, el cost anual per apujar aquest volum d'aigua fins a 45°C seria de **31.400 €**.

Tenint en compte que l'augment de l'adsorció no arriba ni al 20%, aquesta suposaria un increment d'adsorció de fins a 0,94 mg Sb (III)/g suro i 0,23 mg Sb (V)/g suro, el qual no suposa un benefici destacable.

Per a temperatures més altes el preu encara s'eleva més, per tant, es descarta analitzar-les (fins a 70 °C) ja que el cost econòmic en aquest cas, ascendiria a 57.900 €/any.

Es descarta l'avaluació de la influència de la temperatura per l'antimoni ja que no s'espera arribar a uns nivells d'adsorció aplicables en sistemes de depuració. Es conclou que l'adsorció no s'incrementa suficientment com perquè valgui la pena assumir els

¹² Aquesta fórmula correspon a la **calor absorbida** (Q), definida per la calor específica (c), la massa (m), i la variació de la temperatura (Δt).

costos econòmics i energètics ja que aquest procés de bioadsorció esdevé inviable si es vol mantenir suro com a mètode econòmic, ecològic i sostenible.

6.4 Interferències d'anions

Respecte a metodologia seguida a l'activitat VI: Interferències en l'adsorció pels anions, s'ha determinat la capacitat d'adsorció per l'arsènic i l'antimoni en ambdós estats d'oxidació en presència de concentracions conegudes dels anions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} i NO_3^- a les figures següents (6.10 i 6.11):

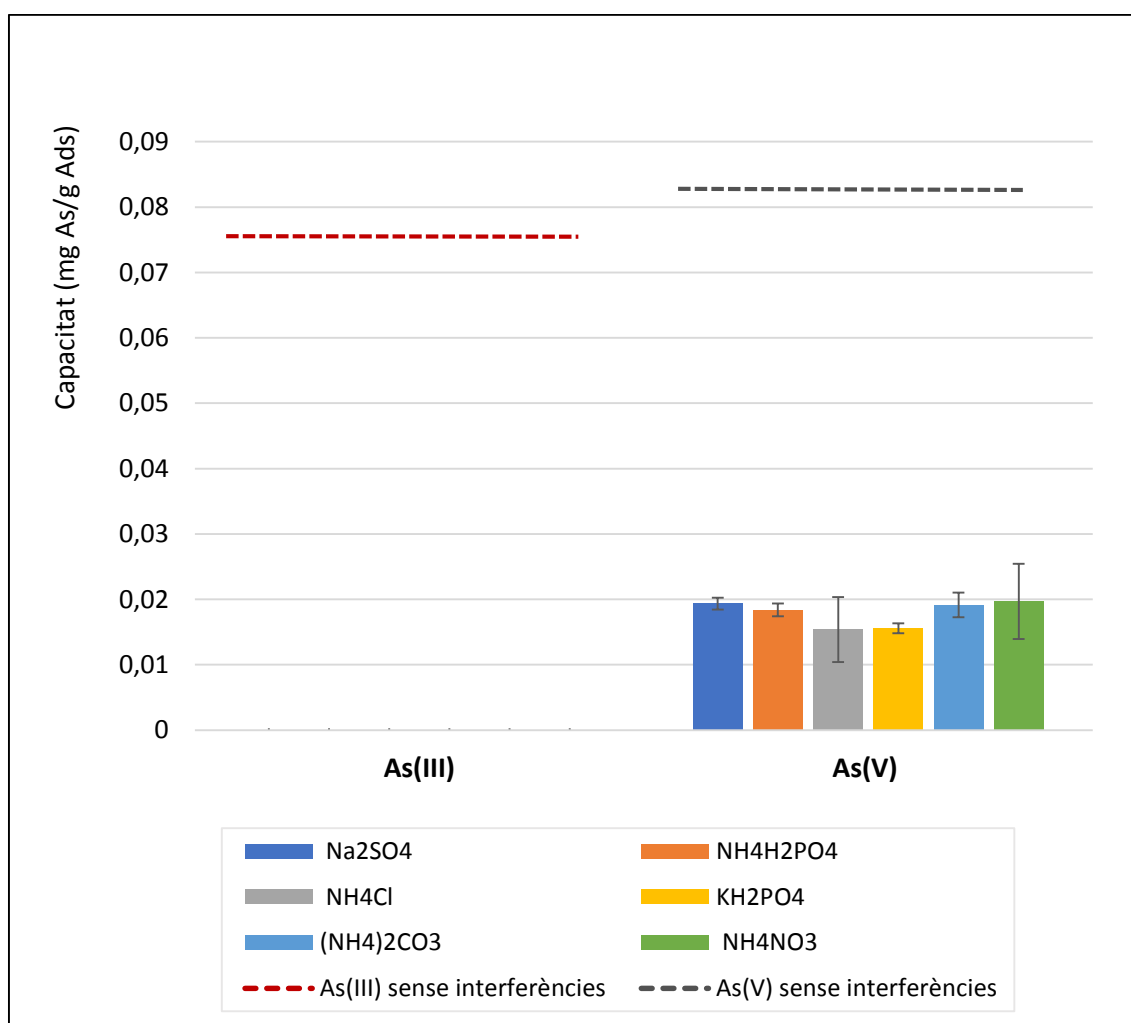


Figura 6.10 Capacitat d'adsorció del suro* per As (III) i As (V) en presència d'interferències per anions

Segons els resultats obtinguts en la figura 6.10, on es mostra la capacitat d'adsorció del suro per l'arsènic en presència d'anions, s'identifica que.

- Es produeix una disminució de l'adsorció d'arsenic en els dos estats d'oxidació.
- L'As(III) es veu més afectat, ja que arriba a perdre la totalitat de la seva capacitat d'adsorció.
- En el cas de l'As(V) l'adsorció es veu reduïda de 0,083 mg As/g d'adsorbent a menys de 0,02.
- El comportament en presència dels anions analitzats es homogeni, tots redueixen l'adsorció en la mateixa proporció.

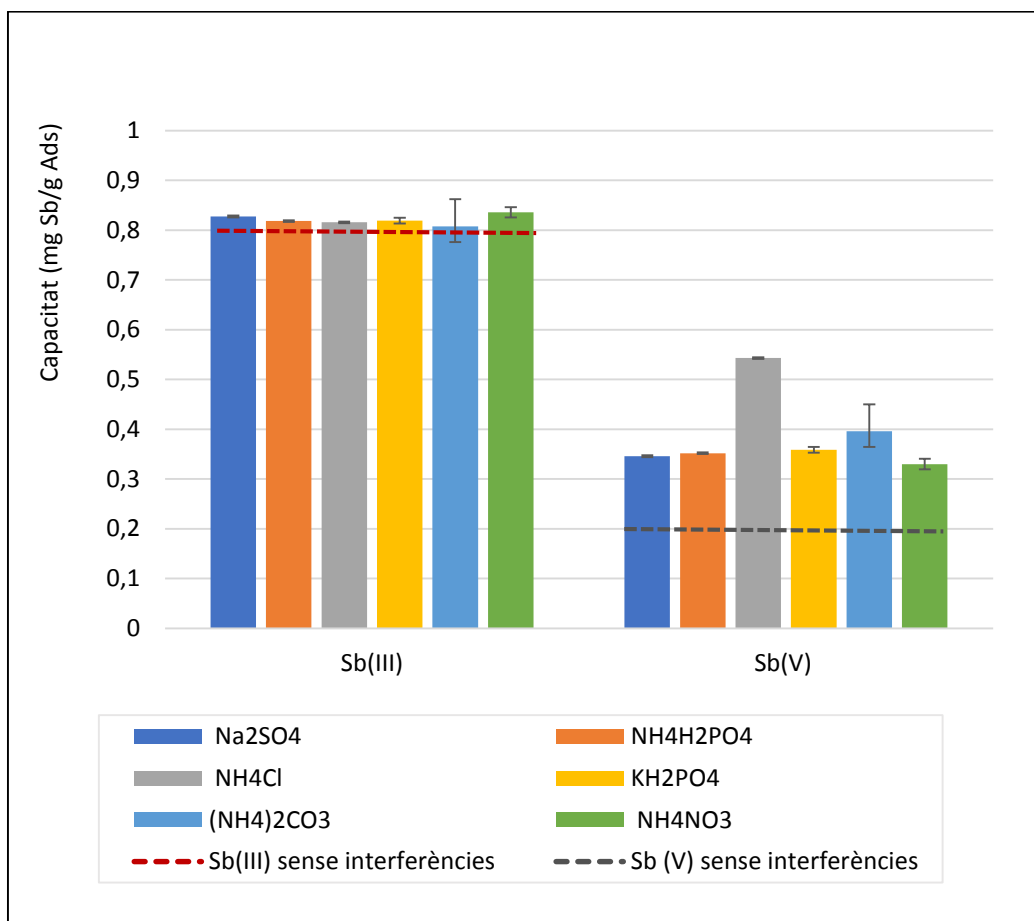


Figura 6.11 Capacitat d'adsorció del suro* per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències per anions.

Segons els resultats obtinguts en la figura 6.11, on es mostra la capacitat d'adsorció del suro per l'antimoni en presència d'anions, s'identifica que:

- Es produeix un augment de l'adsorció d'antimoni en els dos estats d'oxidació.
- En el cas de Sb(III), la diferència respecte a condicions sense interferències, es lleugerament superior, no obstant, es considera menyspreable.
- Per al Sb(V) hi ha un increment de de 0,2 mg Sb /g d'adsorbent a 0,35 aproximadament.

- El comportament en presència dels anions analitzats es homogeni per a Sb(III), tots redueixen l'adsorció en la mateixa proporció. No obstant, en el cas de Sb(V), destaca l'anió Cl^- , amb el qual s'arriba fins a 0,54 mg Sb /g d'adsorbent.

Tot i les semblances entre l'arsènic i l'antimoni, en les interferències estudiades pels anions han donat resultats totalment oposats entre ells.

En l'arsènic disminueix en els dos estats d'oxidació. Això pot ser degut a la competència provocada pels anions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} i NO_3^- amb els oxianions que produeix l'arsènic.

En el cas de Sb(III), pràcticament no afecta i a Sb(V) es produeix una millora en l'adsorció. Com es comenta en l'apartat 7.1, existeixen multitud de factors que poden influenciar en la capacitat d'adsorció.

6.5 Espectre IR del suro

A continuació a la figura 6.12, es mostren els resultats obtinguts a l'activitat VIII: Estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro, on es caracteritzen els principals pics que corresponen als diferents grups funcionals que presenta. Cada absorció observable correspon a una vibració determinada d'algun enllaç dins la molècula. Les dades s'expressen en absorbància¹³ respecte al nombre d'ona.

¹³ L'absorbància és la mesura que expressa la forma en la que s'atenua la radiació quan aquesta travessa l'element que es vol mesurar, l'analit (Hlavay et al. 2004).

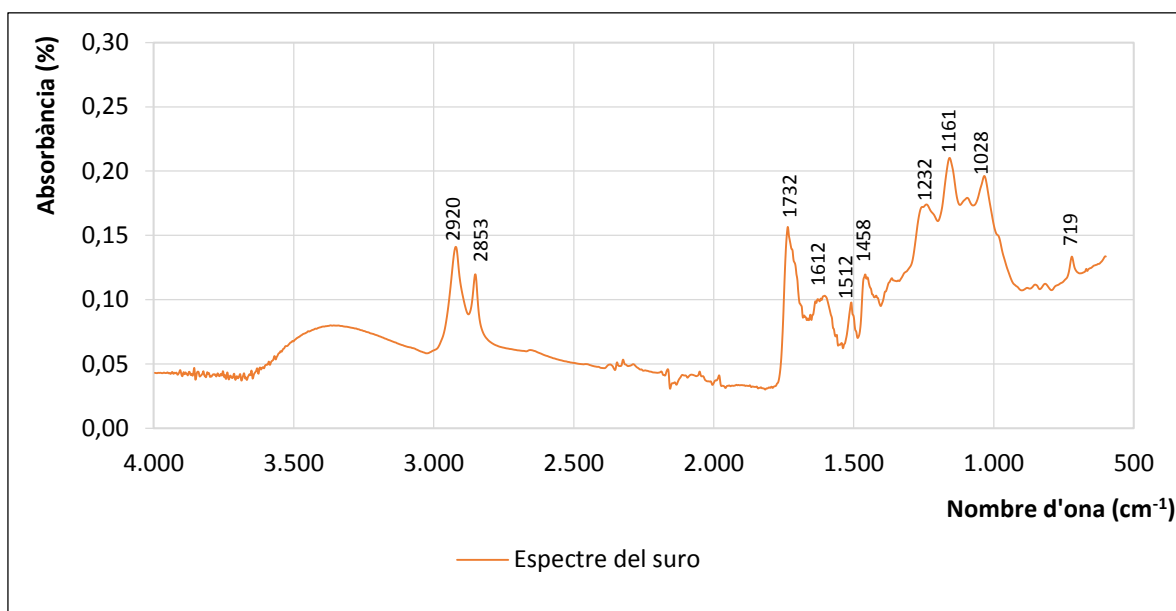


Figura 6.12 Caracterització dels principals grups funcionals de l'espectre ATR-FTIR del suro.

Es localitza una banda ampla entre 3.500 i 3.000 cm⁻¹ com a grup hidroxil O-H característic d'alcohols, fenols i àcids carboxílics. El doble pic a 2.920 cm⁻¹ y 2.853 cm⁻¹ pertany a una vibració simètrica corresponent a la tensió C-H. La banda intensa de 1.732 cm⁻¹ s'identifica com a C=O carbonil. També es troben grups èsters a 1.161 cm⁻¹ com a C-O-C i diferents pics de C-O a 1.232 cm⁻¹, 1.028 cm⁻¹.

L'espectre es caracteritza per tenir bandes espectrals força agudes, a excepció de la primera banda (entre 3.550 i 3.000 cm⁻¹).

Per poder identificar els pics obtinguts a l'espectre, s'utilitzen les dades de la figura 6.13, on apareixen els compostos corresponents a cada pic. Aquests han estat caracteritzats en base a estudis realitzats mitjançant la tècnica de reflectància total atenuada (ATR-FTIR) (García et al., 2010). A la figura 6.14 s'extrapola la informació anterior als resultats del present estudi.

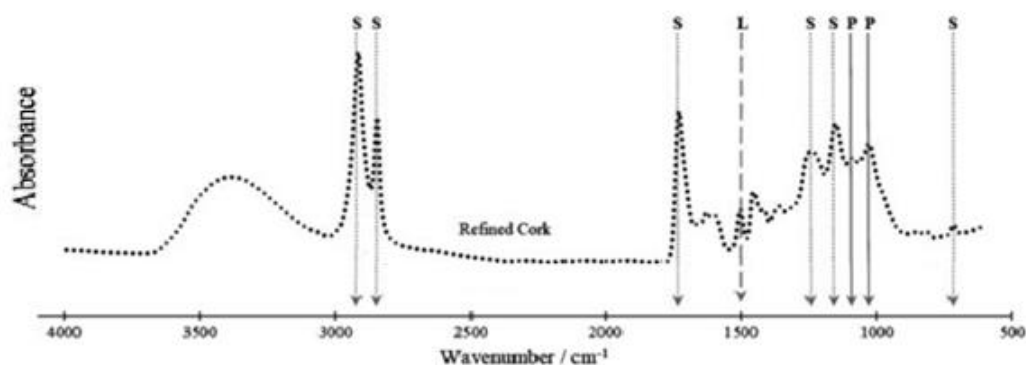


Figura 6.13 Espectre ATR-FTIR del suro refinat. Les línies verticals representen els components majoritaris (S:Suberina, L:Lignina, P:Polisacàrids) (García et al., 2010)

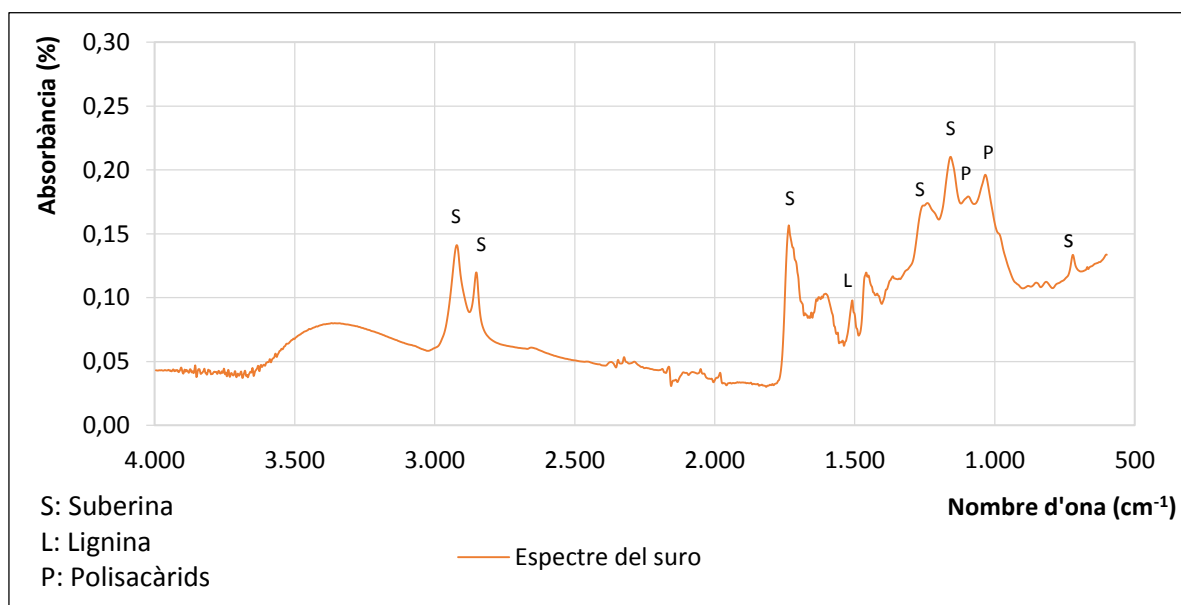


Figura 6.14 Identificació dels principals components a l'espectre ATR-FTIR del suro (Elaboració pròpia en base a García et al., 2010)

- Es confirma que els pics coincideixen amb els components majoritaris (suberina, lignina i polisacàrids) esmentats a l'apartat " propietats físico-químiques" del suro (1.5.1).

A la figura següent (6.15) es representen els espectres IR del suro que s'ha utilitzat per l'elaboració de tot el procés experimental abans i després del tractament amb l'HNO₃ (activitat A1):

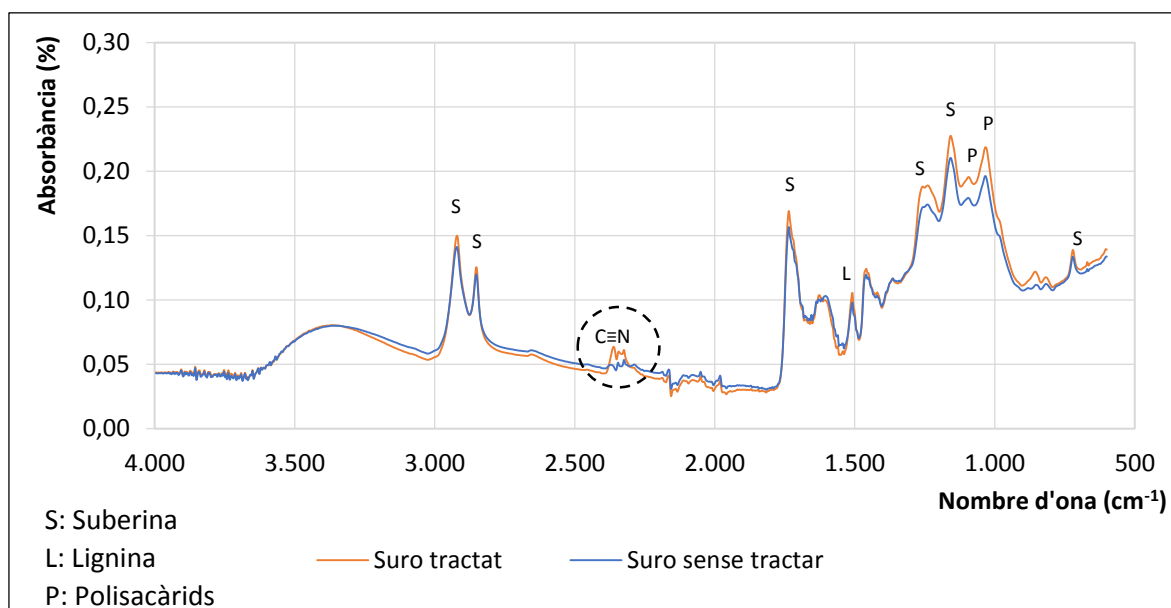


Figura 6.15 Comparació dels espectres ATR-FTIR del suro pretractat amb HNO_3 i suro sense pretractament.

L'espectre es manté igual, amb la excepció d'un pic al nombre d'ona 2360 cm^{-1} que pertany a la vibració d'un enllaç nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$). És de suposar que la presència d'aquest enllaç és deguda al pretractament del suro i que, per tant, ve de l'àcid nítric, que queda adsorbit per enllaços febles al suro. Probablement aquest nitrogen quedi retingut perquè interaccioni amb els protons de la suberina, ja que és un punt on hi pot haver intercanvi d'ions.

A continuació es mostren els espectres d'antimoni i arsènic (6.16 i 6.17) amb ambdós estats d'oxidació juntament amb l'espectre del suro tractat per poder comparar-los:

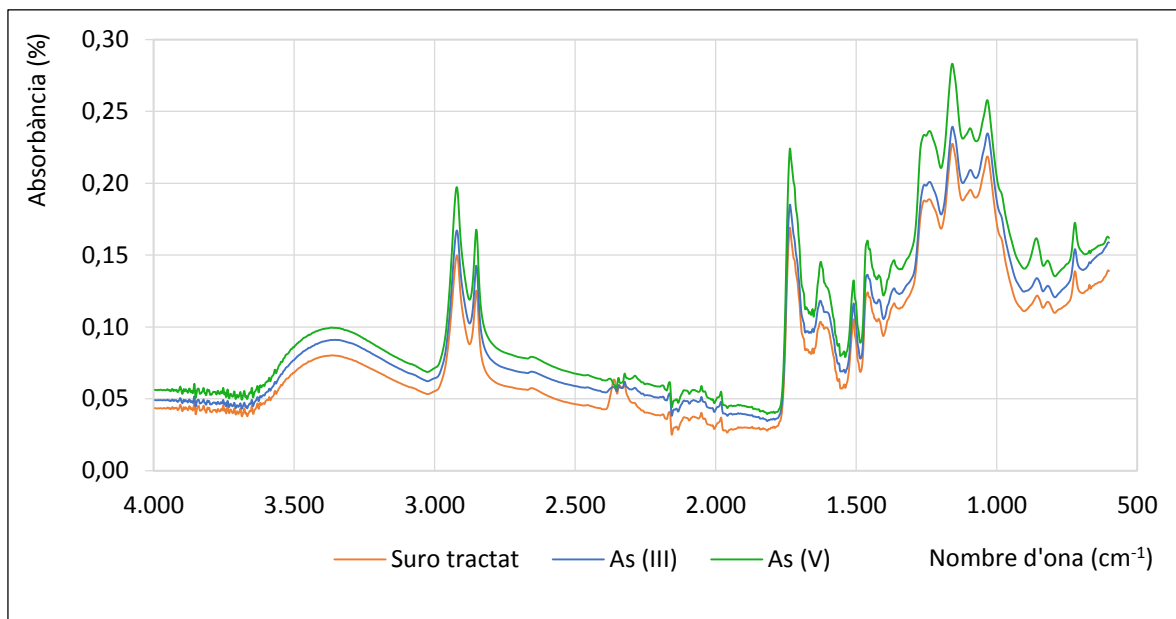


Figura 6.16 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro abans i després de l'adsorció arsènic en ambdós estats d'oxidació.

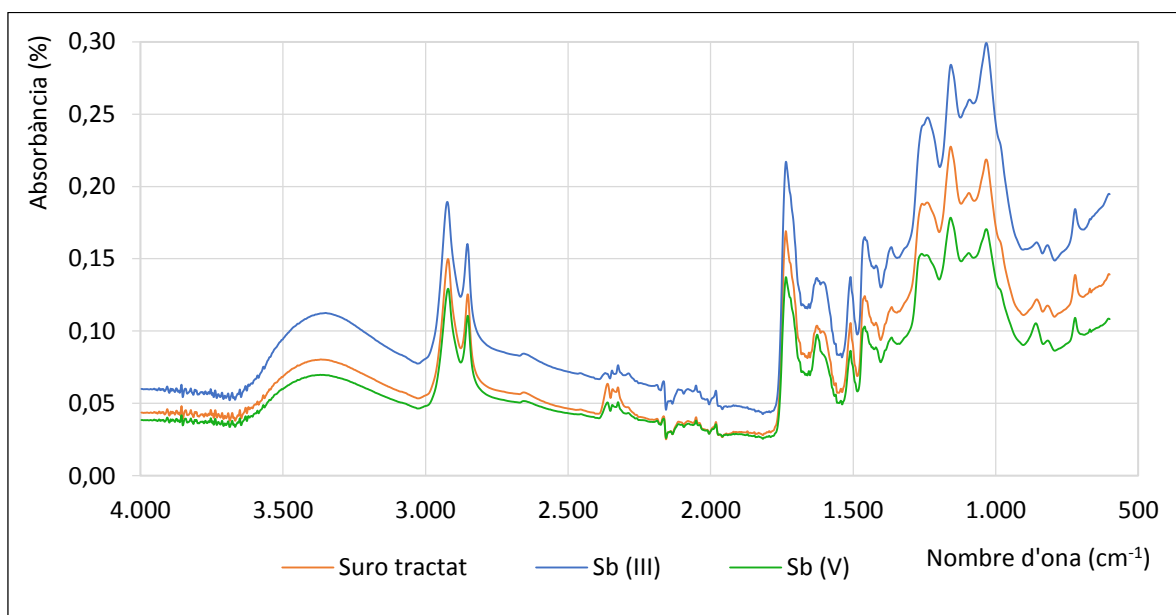


Figura 6.17 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro abans i després de l'adsorció d'antimoni en ambdós estats d'oxidació.

Segons els resultats de les figures 6.16 i 6.17 on es comparen els espectres IR del suro, abans i després de l'adsorció d'arsènic i antimoni respectivament, s'observa que:

- En tots els casos l'espectre d'absorció es manté igual al del suro tractat, a excepció de la vibració a l'enllaç $C\equiv N$ (nombre d'ona de 2.400 cm^{-1}):
 - **Arsènic:** Tant en As(III) com As(V), desapareix el pic diferencial per al l'enllaç nitril.

- **Antimoni:** En Sb (III) pràcticament desapareix el pic de l'enllaç nitril, en canvi en l'Sb (V), tot i que disminueix, encara es pot identificar.

Justament, en el cas del Sb (III) en el que es produeix una major adsorció, el pic diferencial pràcticament desapareix. Es compleix que, en el Sb (V), hi ha una disminució de l'adsorció, tot i que el pic disminueix en menor grau.

Per tant, en el cas de l'adsorció d'antimoni, es pot deduir que el pic de l'enllaç nitril disminueix perquè queda ocupat per l'antimoni adsorbit, de forma que l'antimoni reaccionaria amb el nitrogen retintut.

Per altra banda, en el cas de l'arsènic, els pics desapareixen en ambdós casos, en aquest cas, tot i que l'adsorció es manté molt baixa, es detecta adsorció en aquest punt. Una possible explicació seria que la interacció amb aquest nitrogen fos l'únic lloc on es produeix la seva adsorció.

Es pot veure el gràfic amb els espectres del suro després de l'adsorció de les diferents combinacions d'arsènic i antimoni a l'Annex.

6.6 Interpretació dels resultats

Per tal d'entendre els resultats obtinguts és necessària la integració les dades experimentals recopilades.

Segons el diagrama d'espècies-pH, no es pot definir quines espècies s'estan adsorbint en l'arsènic, però les majoritàries són:

- **As (III):** H_3AsO_3 (àcid trioxoarsènic).
- **As (V):** H_2AsO_4^- (àcid arsènic).

En canvi, en l'antimoni es pot observar que les espècies adsorbides són les següents:

- **Sb (III):** $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (trihidròxid d'antimoni).
- **Sb (V):** $\text{Sb}(\text{OH})_5$ (pentahidròxid d'antimoni).

És possible que els diferents resultats d'adsorció per l'arsènic i l'antimoni siguin deguts a les diferències en l'estructura molecular. L'antimoni presenta un nucli atòmic més gran i ocupa més espai, per tant, els ions hidroxils queden més allunyats del nucli i es faciliten espais que el fan més accessible; augmentant les possibilitats d'adsorció. En canvi, en l'arsènic, els protons (H^+) queden més propers al nucli i estan més compactats. Això explicaria que l'antimoni doni resultats més elevats en l'adsorció i, en canvi, en l'arsènic

siguin tan baixos. A més, la càrrega neutra de l'antimoni pot facilitar les interaccions amb els anions del suro.

7. Conclusions

S'ha pogut assolir l'objectiu d'estudiar la potencialitat del suro com a bioadsorbent per l'arsènic i l'antimoni, plantejat a l'inici del projecte satisfactòriament.

Per fer-ho, s'han dut a terme diferents activitats on s'ha analitzat la capacitat d'adsorció del suro pretractat amb HNO_3 i els canvis que s'han pogut produir en aquesta adsorció inicial mitjançant la modificació del pH, la temperatura i les interferències amb anions. A més, s'ha analitzat l'espectre IR del suro, abans i després del tractament i de l'adsorció, per poder analitzar exactament on es produeix l'adsorció.

A continuació s'exposen les conclusions extretes dels resultats d'aquest projecte:

- ✓ El suro presenta una capacitat d'adsorció 10 vegades superior per l'antimoni (0,5 mg/g aprox.) que per l'arsènic (0,05 mg/g aprox.), i en concret, aquesta millora quan es tracta del Sb (III) (fins a 0,8mg/g). Per tant, com a bioadsorbent té propietats selectives. Tot i així, comparat amb altres adsorbents, la capacitat d'adsorció per ambdós metal·loides es manté baixa.
- ✓ El pH té un paper important, especialment en el cas de l'antimoni, donat que hi ha canvis en les formes químiques predominants de cada espècie d'antimoni, la qual cosa ens permet aconseguir una separació d'aquestes espècies, anomenada especiació. Tot i que l'augment màxim es produeix en Sb (III) passant de 0,74 mg/g a 0,81 mg/g, no és un increment notable, i en canvi baixa de forma important l'adsorció de Sb(V).
- ✓ La temperatura no és un factor decisiu en l'adsorció, no només perquè resulta poc efectiva, sinó perquè el cost econòmic que s'hauria d'assumir per augmentar-la (com a mínim fins a 45°C) no és rentable si el que volem es un mètode d'adsorció econòmic i sostenible.
- ✓ Les interferències produïdes pels anions augmenten l'adsorció en l'antimoni i la disminueixen, encara més en l'arsènic, fins i tot, en As (III) s'acaba perdent totalment la capacitat d'adsorció. Això millora la capacitat selectiva del suro.

- ✓ L'espectre IR, revela que el pretractament del suro amb HNO_3 aporta nitrogen retint al suro, i que aquest pot esdevenir un punt d'intercanvi d'ions que faciliti l'adsorció.

Finalment, es conclou que el suro pot ser d'utilitat com a bioadsorbent selectiu per l'antimoni, especialment en Sb (III). Es descarta l'aplicació del suro per l'adsorció d'arsènic, però gràcies a la selectivitat d'aquest, permet crear mètodes d'extracció d'antimoni separant-los de l'arsènic.

Ja que l'adsorció d'antimoni (III) resulta efectiva a baixes concentracions, seria útil la utilització com a postractament d'altres mètodes efectius a altes concentracions, els quals perden efectivitat quan la concentració disminueix. Això ajudaria a ajustar els nivells a la legislació, cada cop més estricta, i a abaixar el cost econòmic amb un material sostenible que millora l'entorn i que, a més, redueix els nivells de CO_2 , responsable de l'efecte hivernacle.

També podria facilitar la recuperació de l'antimoni com a material reciclat amb puresa elevada. A nivell ambiental, això serviria per recircular el metal·loide en el cicle de l'antimoni, en comptes de contribuir a l'augment de noves càrregues en moviment a causa de la continua extracció que busca cobrir la demanda actual. A més, el fet de recuperar un material amb valor econòmic, pot incentivar el sector empresarial per aplicar aquest mètode d'eliminació d'antimoni al medi ambient.

8. Propostes de millora

En aquest apartat s'especifiquen les principals propostes de millora, així com les corresponents fitxes d'actuació i les accions que caldria aplicar per tal d'instaurar-les satisfactòriament. Les propostes pretenen complementar el projecte amb solucions o alternatives als punts crítics del projecte, així com millorar-ne la pròpia qualitat.

8.1 Estratègies

Les estratègies tenen l'objectiu de millorar la qualitat del projecte relacionada, en aquest cas, amb la millora de l'entorn del laboratori, la millora d'aspectes metodològics, la millora per la continuïtat del projecte i la millora en l'anàlisi econòmic. A continuació s'adjunta, a la taula 8.1, el conjunt d'estratègies que s'haurien de tenir en compte per la millora del treball.

Taula 8.1 Estratègies i accions de les propostes de millora

Estratègia		Acció	
1	Aspectes metodològics	1.1	Pretractament del suro amb diferents reactius.
		1.2	Replicació de l'espectre IR del suro, Sb i As.
		1.3	Estudi de les interferències del suro amb cations (Pb^{2+} i Cd^{2+}).
		1.4	Treballar a un pH selectiu.
		1.5	Modificació del suro amb altres materials
2	Continuïtat del projecte	2.1	Estudis d'aplicació en columnes.
		2.2	Anàlisis de la capacitat de desorció d'antimoni.

A continuació es mostren dues taules (8.2 i 8.3) amb els criteris que s'han tingut en compte per tal de definir la prioritat de cada proposta a les fitxes tècniques corresponents i el significat del termini d'implantació.

Taula 8.2 Criteris utilitzats per definir la prioritat de les propostes de millora

PRIORITAT	Criteris que es tenen en compte
Alta	· Pressupost baix.
	· Temps d'amortització inferior a 4 anys.
	· Millora considerable de la qualitat del projecte/metodologia.
Mitjana	· Pressupost moderat.
	· Temps d'amortització inferior a 5 anys.
	· Millora de la qualitat del projecte/metodologia.
Baixa	· Pressupost alt.
	· Temps d'amortització superior a 5 anys.
	· Millores en la qualitat del projecte/metodologia poc rellevants.

Taula 8.3 Termini d'implantació de les propostes de millora.

TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Significat
Curt	S'estableix un termini d'implantació curt per aquelles millores o accions que es puguin aplicar en un termini de màxim 6 mesos.
Mitjà	S'estableix un termini d'implantació mitjà per aquelles millores o accions que es puguin aplicar en un termini d'entre 6 i 9 mesos.
Llarg	S'estableix un termini d'implantació llarg per aquelles millores o accions que es puguin aplicar en un termini de mínim de 9 mesos.

8.2 Fitxes d'actuació

A continuació s'adjunten les diferents fitxes d'actuació per cada una de les accions, les quals permetran assolir o millorar les estratègies esmentades a la taula anterior (taula 8.1).

FITXA: 1.1	Pretractament del suro amb reactius diferents¹⁴
ACCIÓ CONCRETA	Substitució de l' HNO_3 per altres reactius com HCl , NaOH o KOH .
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	El pretractament amb HNO_3 activa els grups funcionals del suro creant llocs d'intercanvi d'ions i reaccions complexes que afavoreixen l'adsorció. Modificant el reactiu utilitzat es podria analitzar l'efectivitat de cadascun d'aquests i així optimitzar el procés.
PRIORITAT	Mitjana.
PRESSUPOST	500 € (pot variar en funció de les espècies usades)
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Curt.
BENEFICIS	Possible augment en la efectivitat del procés d'adsorció
INDICADORS	mg Sb o As adsorbit/g adsorbent.
RESPONSABLE	Tècnic de laboratori.

¹⁴ Referència de les espècies: Karnitz et al., 2007 i Barajat, 2011.

FITXA: 1.2	Replicació de l'espectre IR del suro, Sb i As
ACCIÓ CONCRETA	Fer un mínim de tres rèpliques d'espectres IR del suro, Sb i As.
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	A l'activitat IX (estudi de l'espectre Infraroig (IR) del suro) tan sols es va realitzar una dilució per cada mostra amb la qual cosa no permet comparar diferents rèpliques. Seria interessant fer un mínim de tres rèpliques per tal de descartar possibles errors en l'elaboració de les mostres que s'analitzaran.
PRIORITAT	Baixa.
PRESSUPOST	213,5 € (inclou 1,5 €/espectre, cost per a treballadors de la UAB).
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Curt termini
BENEFICIS	Major fiabilitat estadística.
INDICADORS	Espectre IR (transmitància i nombre d'ona).
RESPONSABLE	Tècnic de laboratori / Tècnic d'espectrometria IR.

FITXA: 1.3	Estudi de les interferències del suro amb cations
ACCIÓ CONCRETA	Repetir el procediment experimental dut a terme amb els anions però, aquest cop amb diferents cations (Pb^{2+} i Cd^{2+}).
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	S'han analitzat les interferències de l'adsorció amb anions, però no amb cations. L'objectiu és avaluar la influència dels cations en l'adsorció., per tal de simular les condicions reals d'un cabal de forma més precisa.
PRIORITAT	Baixa.
PRESSUPOST	750 €
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Curt.
BENEFICIS	Obtenció de noves dades i discussió més detallada.
INDICADORS	Mg Sb o As adsorbit/g adsorbent (en presència de cations).
RESPONSABLE	Tècnic de laboratori.

FITXA: 1.4	Treballar a un pH selectiu
ACCIÓ CONCRETA	Treballar a un pH selectiu on l'adsorció d'As sigui mínima i l'adsorció d'Sb(III) sigui màxima.
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	Augmentar la selectivitat del suro per poder recuperar l'antimoni (III) de forma aïllada, després de la seva adsorció.
PRIORITAT	Alta.
PRESSUPOST	No s'aplica cap pressupost addicional ja que en tot cas, el pH s'ha de regular sempre, simplement es modificar el rang.
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Curt.
BENEFICIS	Obtenir un antimoni recuperat amb un (%) més elevat de puresa.
INDICADORS	Mg As i Sb/g suro que s'adsorbeixen.
RESPONSABLE	Tècnic Enginyer Químic

FITXA: 1.5	Modificació del suro amb altres materials
ACCIÓ CONCRETA	Combinació del suro amb altres materials com SPION(nanopartícules), esponja o d'altres susceptibles de millorar les condicions d'adsorció de l'antimoni o l'arsènic.
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	L'objectiu es optimitzar el procés d'adsorció, aconseguint un material, que tot i que requereixi modificacions amb altres materials, millori la capacitat d'adsorció inicial per l'antimoni o per l'arsènic.
PRIORITAT	Alta.
PRESSUPOST	250 €
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Curt.
BENEFICIS	Millora en l'estudi del comportament de l'As i de la seva absorbtència pel suro.
INDICADORS	Capacitat d'adsorció (mg/g) o rendiment d'adsorció
RESPONSABLE	Tècnic de laboratori.

FITXA: 2.1	Estudis d'aplicació en columnes
ACCIÓ CONCRETA	Extrapolació dels resultats d'adsorció a cabals i concentracions determinades.
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	Obtenir una relació cabal/concentració d'antimoni respecte a la quantitat d'adsorbent (suro), adequada per l'aplicació a escala.
PRIORITAT	Mitjana.
PRESSUPOST	1.500 €
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Mitjà.
BENEFICIS	Resultats necessaris poder aplicar-ho en una prova pilot.
INDICADORS	Rendiment d'adsorció.
RESPONSABLE	Tècnic Enginyer Químic / Ambientòleg.

FITXA: 2.2	Anàlisi de la capacitat de desorció d'antimoni
ACCIÓ CONCRETA	Avaluar la capacitat de desorció d'antimoni del suro, variant diferents agents de desorció (àcids, agents complexants, etc).
JUSTIFICACIÓ I OBJECTIU	Determinar els paràmetres a variar per poder realitzar el procés de desorció de l'antimoni en el suro.
PRIORITAT	Mitjana.
PRESSUPOST	1.500 €
TERMINI D'IMPLANTACIÓ	Llarg.
BENEFICIS	Recuperació de l'antimoni com a matèria prima
INDICADORS	Rendiment de desorció.
RESPONSABLE	Tècnic enginyer químic.

9. Pressupost



WaterCork

Adreça: Edifici CN · Departament de Química (Campus UAB)

Tel.: 605602860 / 606734917

e-mail: watercork.asb@gmail.com

DADES CLIENT

Data: 22/06/2017

Nº pressupost: 001

Entitat: Universitat Autònoma de Barcelona

Adreça: Entrada Nord Edifici i Ciències, Carrer dels Til·lers

Població: Cerdanyola del Vallès (Bellaterra)

CIF / NIF: Q-0818002-H

Email: ga.ciencies@uab.cat

PRESSUPOST

DESCRIPCIÓ	UNITATS	PREU	TOTAL
RECURSOS HUMANOS			
Treball de redacció	240,00 hores	15,00 €/h	3.600,00
Treball de laboratori	225,00 hores	18,00 €/h	4.050,00
TRANSPORT			
Ferrocarrils: Sant Quirze-UAB	95,70 km	0,68 €/km	65,08
Ferrocarrils: Sta. Margarida de Montbui-UAB	2.338,34 km	0,10 €/km	233,83
Cotxe: Sant Quirze-UAB	348,00 km	0,30 €/km	104,40
Cotxe: Sta. Margarida de Montbui-UAB	248,00 km	0,30 €/km	74,40
Peatge: Sta. Margarida de Montbui-UAB	4,00 viatges	4,20 €/viatge	16,80
MATERIAL INVENTARIABLE			
Agitador magnètic analògic (Asincro)	135,00 dies	0,10 €/dia	13,50
Agitador rotatiu (MRH-04)	135,00 dies	0,15 €/dia	20,25
Balança analítica (SBC 21)	135,00 dies	0,20 €/dia	27,00
Espectrometre ICP-MS (Thermo x Series2)	135,00 dies	8,20 €/dia	1.107,00
pH-metre (MICROPH 2002)	135,00 dies	0,10 €/dia	13,50
Incubadora (BM400)	135,00 dies	1,10 €/dia	148,50
Espectroscopi ATR-FTIR (TENSOR 27)	9,00 anàlisi	1,50 €/anàlisi	13,50
Micropipetes	135,00 dies	0,25 €/dia	33,75
Ordinador	135,00 dies	0,35 €/dia	47,25
MATERIAL FUNGIBLE			
Reactius	19,00 reactius	15,00 €/reactiu	285,00
Material de laboratori d'un sol ús	300,00 puntes i/o tubs	0,15 €/material	45,00
Material d'oficina	2,00 llibretes	1,50 €/llibreta	3,00
ENTREGA DEL PROJECTE			
Impressió	240,00 pàgines	0,40 €/pàg	96,00
Encuadernació	2,00 documents	4,00 €/doc.	8,00
CD's	6,00 CD's	6,00 €/cd	36,00
TOTAL COSTOS DIRECTES			10.041,76
COSTOS INDIRECTES 20%			2.008,352
TOTAL BRUT			12.050,11
I.V.A. % 21%			2.530,52
TOTAL PRESSUPOST			14.580,64 €

RECURSOS HUMANS

Per fer el càlcul de les hores de treball (de redacció i de laboratori) s'han tingut en compte el total d'hores repartides en dos treballadors. El preu/hora destinat als treballadors per la redacció de la memòria (15€/hora), es més baix que el del personal de laboratori (18€/hora) perquè es considera que en aquest últim cas es requereix personal més qualificat l'àmbit científicotècnic.

El material inventariable utilitzat s'ha pressupostat en base al preu inicial i la vida útil de l'equip. Com es mostra a continuació:

MATERIAL INVENTARIABLE

Agitador magnètic analògic (Asincro)	500€/15 anys de vida útil
Agitador rotatiu (MRH-04)	700€/15 anys de vida útil
Balança analítica (SBC 21)	1200€/15 anys de vida útil
Espectròmetre ICP-MS (Thermo x Series 2)	60000€/15 anys de vida útil
pH-metre (MICROPH 2002)	500€/15 anys de vida útil
Incubadora (BM400)	6000€/15 anys de vida útil
Micropipetes	2x450€/10 anys de vida útil
Ordinador	550€/5 anys de vida útil

Equip extern del centre (GTS)

Espectroscopi ATR-FTIR (TENSOR 27)	1,5€/ anàlisi (per a membres de la UAB)
------------------------------------	---

Els dies pressupostats es basen en la duració del treball experimental, 4 mesos i mig, equivalents a 135 dies.

10. Petjada de carboni

A la següent taula (taula 10.1) es mostra la petjada de carboni del projecte tenint en compte els desplaçaments en cotxe i en tren, el consum elèctric i de material d'escriptori. La guia pràctica per al càlcul d'emissions de gasos amb efecte hivernacle (GEH) ha ajudat a establir els kg de diòxid de carboni equivalent (Kg CO₂ eq), que és la unificació del càlcul dels gasos que contribueixen a l'augment de l'efecte hivernacle; així com els factors d'emissió (FE).

Per a l'elaboració dels càlculs s'han tingut en compte 45 desplaçaments per cada estudiant, els quals han suposat un total de 225 hores de treball al laboratori.

Tabla 10.1 Petjada de carboni del projecte.

Desplaçament en cotxe	Distància 1 viatge (Km)	Tipus de combustible	Viatges totals		Distància total (Km)	FE (Kg CO ₂ /km)	Petjada (kg CO ₂ eq)
Domicili - Estació St. Quirze	4,00	gasolina	33		132	0,134	17,69
St. Quirze - UAB	18,00	gasolina	12		216	0,134	28,94
Sta Margarida Montbui - UAB	124,00	gasolina	2		248	0,134	33,23
Total							79,86
Desplaçament en tren	Distància 1 viatge (Km)	Tipus de tren	Viatges totals	Nombre de persones	Distància total (Km)	FE (Kg CO ₂ /km)	Petjada (kg CO ₂ eq)
St. Quirze - UAB	2,90	FFCC	33	1	95,70	0,03	2,87
Sta Margarida Montbui - UAB	54,38	FFCC	43	1	2.338,34	0,03	70,15
Total							73,02
Electricitat	Potència (w)		Hores	Consum total (kWh)		FE (Kg CO ₂ /kWh)	Petjada (kg CO ₂ eq)
Il·luminació total	144		470	67,68		0,302	20,44
Ordinador 1	93		160	14,88		0,302	4,49
Ordinador 2	85		160	13,6		0,302	4,11
Agitador rotatiu	25		125	3,13		0,302	0,94
Agitador magnètic analògic	30		7,5	0,23		0,302	0,07
Balança analítica	8		10	0,08		0,302	0,02
Equip ICP-MS	1.100		6,67	7,34		0,302	2,22
Equip FTIR	180		3,5	0,63		0,302	0,19
Incubadora	1.000		24	24		0,302	7,25
pH-metre	398		7,5	2,99		0,302	0,90
Total							40,63
Material	Quantitat		Pes (g/full)	Quantitat total (Kg)		FE (Kg CO ₂ /kg)	Petjada (kg CO ₂ eq)
Paper reciclat	45		4	0,18		1,8	0,32
Paper verge	223			0,89		3,3	2,94
Llibretes de laboratori	2		-	0,372		3,5	1,30
Total							4,57
TOTAL (Kg CO ₂ eq)							198,09

A continuació es mostra en una figura (figura 10.1) els quatre aspectes que s'han tingut en compte en la quantificació de la petjada total de carboni amb el % que suposa cadascun d'ells respecte el total (198,09 kg CO₂ eq):

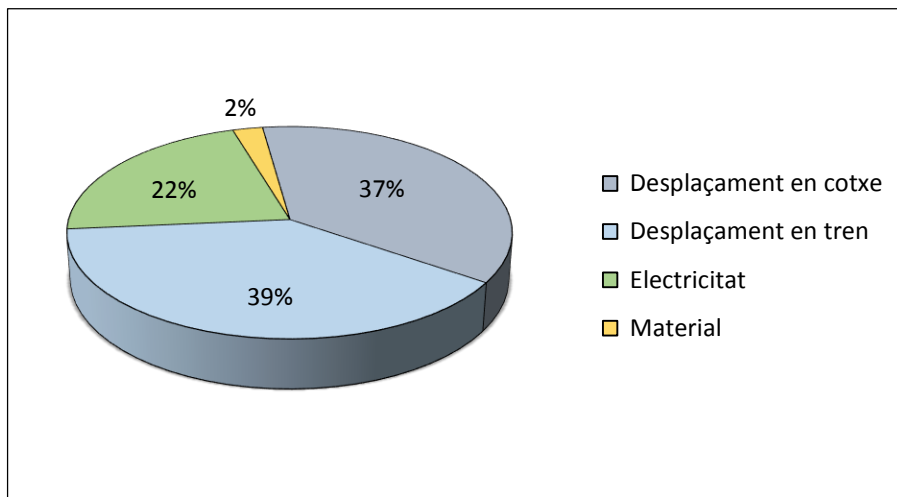


Figura 10.1 Contribució en % de cada aspecte de la petjada de carboni. Elaboració pròpia.

Tal com s'observa a la anterior, gairebé el 80% de la petjada de carboni correspon als desplaçaments que s'han fet per tal de dur a terme el projecte. Això és important de cara a la possible minimització del CO₂ emès a l'atmosfera, per exemple, utilitzant més el tren enlloc del cotxe, ja que el darrer té un factor d'emissió (FE) força major.

11. Article científic

Estudi de la capacitat del suro com a bioadsorbent alternatiu per l'Arsènic i l'Antimoni

Fernández, Estefanía^a; Oller, Ivan^a; Hierro, Almudena^b; López, Montserrat^c; Palet, Cristina^c

^aGrau de Ciències Ambientals; ^bDepartament de Física; ^cGrup de Tècniques de Separació.
Universitat Autònoma de Barcelona, juny 2017

ABSTRACT

Concerns about heavy metals and metalloids present in water have encouraged research into their effects on health and the environment; as well as the search for effective and economic techniques to extract them.

The object of study for this project is the water contaminated by arsenic and/or antimony in both oxidation states (III and V) and the investigation of cork as a sustainable and economic bioadsorbent able to remove them from the water.

To do so, it analyses the initial adsorption capacity of the cork to arsenic and antimony, as well as the variations that can occur by the interference between them. Also determines the influence of some variables such as pH and temperature. In order to reproduce the actual conditions of the flow to be treated have been evaluated for interference by different anions. Finally, there has been an analysis of the structure of cork and his functional groups.

Keywords: Bioadsorption, adsorption, cork, antimony, arsenic, water, environmental impact

RESUM

Les preocupacions sobre els metalls pesats i metal·loides presents a l'aigua han fomentat la investigació sobre els seus efectes sobre la salut i el medi ambient; així com la recerca de tècniques efectives i econòmiques per extreure'ls.

L'objecte d'estudi d'aquest projecte són les aigües contaminades per arsènic i/o antimoni en ambdós estats d'oxidació (III i V) i la investigació del suro com a bioadsorbent sostenible i econòmic capaç d'eliminar-los de l'aigua.

Per fer-ho, s'analitza la capacitat d'adsorció inicial del suro per l'arsènic i l'antimoni, així com les variacions que es poden produir per les interferències entre ells. També es determina la influència d'algunes variables com el pH i la temperatura. Per tal de reproduir les condicions reals dels cabals a tractar s'han avaluat interferències per diferents anions. Finalment s'ha fet un anàlisi de l'estructura del suro i dels seus grups funcionals.

Per concloure, després d'analitzar els resultats, es descarta l'ús del suro com a bioadsorbent per l'arsènic en ambdós estats d'oxidació. En canvi, el suro esdevé un potencial bioadsorbent selectiu per l'antimoni (III), el qual per assolir la màxima selectivitat, el pH resulta ser una variable molt important.

Paraules clau: Bioadsorció, adsorció, suro, antimoni, arsènic, aigua, impacte ambiental

RESUMEN

Las preocupaciones sobre los metales pesados y metaloides presentes en el agua han fomentado la investigación sobre sus efectos en la salud y el medio ambiente y la búsqueda de técnicas efectivas y económicas para extraerlos.

El objeto de estudio de este proyecto son las aguas contaminadas por arsénico y/o antimonio en los dos estados de oxidación (III y V) y la investigación del corcho como bioadsorbente sostenible y económico capaz de eliminarlos del agua.

Para ello, se analiza la capacidad de adsorción inicial del corcho para arsénico y antimonio, así como las variaciones que pueden ocurrir por la interferencia entre ellos. También se determina la influencia de algunas variables como pH y temperatura. Para poder reproducir las condiciones reales del flujo a tratar se ha evaluado la interferencia por diferentes aniones. Por último, se ha realizado un análisis de la estructura del corcho y de sus grupos funcionales.

Para concluir, después de analizar los resultados, se descarta el uso del corcho como bioadsorbente para arsénico en los dos estados de oxidación. Por otro lado, el corcho se convierte en un potencial bioadsorbente selectivo para antimonio (III), que con el fin de lograr la máxima selectividad, el pH resulta ser una variable muy importante.

Palabras clave: Bioadsorción, adsorción, corcho, antimonio, arsénico agua, impacto ambiental

1. Introducció

L'aigua, que és un recurs natural indispensable per als éssers vius pot ser contaminada per diferents formes. En l'actualitat, alguns dels contaminants presents a l'aigua poden ser metalls pesants i metal·loides, els quals suposen un risc molt elevat per als éssers vius i els ecosistemes. Els metal·loides, també anomenats semimetalls, es caracteritzen per tenir propietats químiques intermèdies entre les dels metalls i no metalls. (Basarte et al., 2008).

És important mencionar que els metalls i semimetalls no es degraden, si no que poden canviar el seu estat d'oxidació així com la

seua forma química, per exemple associats a certs anions o molècules presents a les aigües. De la seua especiació¹⁵ en depèn la mobilització i disponibilitat. Quan aquests es mobilitzen poden ocasionar greus problemes als ecosistemes (Bitton et al., 1999).

Els principals problemes que generen són causats bàsicament per la seua toxicitat i pel fet que no són biodegradables. També tenen un comportament liofílic, és a dir, s'acumulen als teixits grassos donant lloc a la bioacumulació (augment de la concentració de l'element tòxic d'un organisme al llarg de la seua vida) i a la biomagnificació (augment de la concentració de l'element tòxic a mida

¹⁵ L'especiació química es defineix com el procés d'identificació i quantificació de les formules químiques d'un mateix element per a una mostra concreta (Hlavay et al. 2004).

que es puja en la xarxa tròfica) (Barlaz et al., 1996).

L'antimoni (Sb) no és gaire abundant a la superfície del planeta: es troba en petites quantitats en nombroses roques que, un cop extret, es transforma en metall d'antimoni o es combina amb oxigen per formar òxids d'antimoni (ATSDR, 2016).

L'arsènic (As) és un dels vint elements més abundants del planeta present a l'escorça terrestre de forma natural. Es pot trobar a les roques ígnies, però les majors concentracions es donen en sediments argilosos com a conseqüència de la meteorització que pateix la roca mare (Environment Agency, 2009).

A causa de l'elevada toxicitat que presenten ambdós metal·loides, especialment l'arsènic, s'han hagut d'introduir a la legislació, cada cop més estricta, amb l'objectiu d'evitar els possibles riscos que suposen pels éssers vius i ecosistemes.

L'objectiu principal del projecte és estudiar la potencialitat del suro com a bioadsorbent de l'antimoni (Sb) i l'arsènic (As) en mostres d'aigua. Donat que es vol dur a terme un procés de bioadsorció econòmic i sostenible la majoria de tècniques actuals no compleixen els requisits esmentats. La tècnica principal que s'utilitza en el present estudi per tal d'eliminar aquests contaminants del medi aquós de forma econòmica i sostenible és, principalment, l'adsorció; i la matriu que s'utilitza és el suro (*Quercus suber* L.).

2. Metodologia

El present estudi s'ha realitzat als laboratoris del Grup de tècniques de separació de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Pretractament del suro

En primer lloc es realitza el pretractament del suro amb HNO_3 , per tal d'activar els seus grups funcionals. Aquests serveixen com a llocs d'unió per a l'intercanvi d'ions i reaccions complexes relacionades amb el procés d'adsorció (Morillo, 2013). Per fer-ho es s'agiten 300g de suro amb 1 litre d' HNO_3 durant 4 hores. Després es filtren i s'assequen a l'estufa (40°C durant 24 hores).

Capacitat d'adsorció inicial

Abans de modificar diferents variables s'analitza la capacitat d'adsorció inicial del suro, per a As (III), As(V), Sb(III), Sb(V), així com les interferències produïdes entre ells. A continuació es preparen 250ml de solucions As(III), As(V), Sb(III) i Sb(V) a 1000ppm a partir de les quals realitzen dilucions a 6,1ppm en l'arsènic i 10ppm en l'antimoni per tal d'obtenir una molaritat equivalent (0,0082mM). S'agafen alíquotes de 2,5ml de les solucions (incloent la barreja de cadascuna de les combinacions entre ambdues espècies d'arsènic i antimoni), i s'afegeixen a tubs amb 25mg de suro (3 replicats per mostra), aquests . Després es realitza el procés d'adsorció.

Influència del pH

Per determinar la influència d'aquesta variable, es realitza la corba del pH de l'arsènic¹⁶.

Per fer-la es preparen diferents solucions tampó de 100ml, barrejant volums variables d'àcid acètic i acetat ambdós a 0,2M, segons la fórmula:

$$pH = pKa + \log\left(\frac{base}{àcid}\right)^{17}$$

Els pH objecte son: 2 / 3,6 / 4 / 4,4 / 5 / 5,6 / 6,5. (Morillo, 2013)

Es dilueix la mostra d'arsènic (III) i (V) a 1000ppm primer a 100ppm i finalment a 6,1ppm¹⁸ enrasant els volums de mostra amb les solucions tampó corresponents.

Finalment es pipetegen 2,5ml de cadascuna de les mostres tamponades a diferents pH de 6,1ppm en tubs amb 25mg de suro. Després es realitza el procediment d'adsorció.

Influència de la Temperatura

L'objectiu de determinar la influència de la temperatura es optimitzar el procés d'adsorció. Per fer-ho es pipetegen 2,5ml les solucions tamponades d'antimoni¹⁹ a 10ppm a pH 5,6 per a cada estat d'oxidació (III) i (V), en tubs amb 25mg de suro (amb dos replicats per mostra). Després es continua amb el procés d'adsorció modificant l'agitador rotatiu per la incubadora a 45°C.²⁰

¹⁶ No es realitza el procediment experimental per a la corba de pH de l'antimoni perquè es va determinar en una altra d'investigació (en curs) a càrrec del departament GTS (Grup de Tècniques de Separació) de la UAB supervisada per Domínguez, M.

¹⁷ pKa acètic/acetat= 4,74

Interferències per anions

Per tal d'imitar les condicions reals d'un efluent, s'avaluen les interferències de diferents anions: Cl⁻ amb (NH₄Cl), NO₃⁻ amb (NH₄NO₃), SO₄²⁻ amb (Na₂SO₄²⁻), PO₄³⁻ amb (NH₄H₂PO₄³⁻ i KH₂PO₄³⁻) i CO₃²⁻ amb ((NH₄)CO₃²⁻). Es preparen solucions de 100ml d'aquests anions a 0,5M. Per tal d'assolir una relació 1:200 (pes adsorbat: pes interferent), es determinen les següents proporcions:

(TAULA 1)

Després es fa una dilució 1:10 per obtenir 10 ppm en l'antimoni i 6,1 ppm en l'arsènic. S'agafen alíquotes de 2,5ml d'aquestes dissolucions (2 replicats per mostra) i es realitza el procés d'adsorció.

Procés d'adsorció

Els tub preparats amb 25mg de suro i la mostra corresponent s'agita durant 24hores, després es filtra la fase líquida. Aquesta es conserva a la nevera a 4°C fins ser analitzada al ICP-MS.

¹⁸ També es realitza amb la mateixa metodologia, la solució tamponada d'antimoni a pH 5,6 per a futures activitats, després d'obtenir els resultats de la corba.

¹⁹ Es descarta l'anàlisi de l'arsènic degut a la baixa capacitat d'adsorció inicial.

²⁰ Es descarta l'anàlisi amb altres temperatures (55/65/75/90°C) degut a l'augment menyspreable que es produeix a 45°C

Anàlisi de les mostres (ICP-MS)

Es fa una dilució²¹ 1:10 (arsènic) i 1:100 (antimoni) de les mostres filtrades en les activitats anteriors, per fer-ho es segueix el següent procediment:

- Mostres d'arsènic: 1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm de Gal·li (Ga)²² + enrasar amb 8,9 ml de solució *Rinse*.
- Mostres d'antimoni: 0,1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm d'Indi (In)²³ + enrasar amb 9,8 ml de solució *Rinse*.

Durant l'anàlisi es necessari fer un calibratge. Utilitzant com a mostra una solució d'arsènic / antimoni de concentració coneguda (1 ppm) i es realitzen successives dilucions de la mostra [0, 2, 10, 30, 50 i 100]ppb mantenint sempre un volum de 0,1 ml de patró intern (Ga per l'As i In per l'Sb).

Finalment, estan preparades per poder ser analitzades al ICP-MS.

3. Resultats i discussió

Capacitat d'adsorció inicial

Dels resultats que es mostren a la Figura 1 s'extreuen les següents observacions:

(FIGURA 1)

La capacitat d'adsorció màxima d'arsènic és dona en As (III) amb presència de Sb (V), assolint uns nivells de 0,064 mg d'As/g suro.

Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més As(V) que As (III), no obstant, en presència de Sb (V) aquesta tendència s'inverteix.

L'adsorció d'As (V) es manté constant, les diferències en presència d'Sb (III) o (V) son menyspreables.

La capacitat d'adsorció màxima en antimoni es dona en Sb (III), assolint uns nivells de 0,74 mg de Sb/g suro, el segueixen de prop les combinacions de Sb (V)/As (V) amb 0,72 mg de Sb/g suro i Sb (V)/As (III) amb 0,69 mg de Sb/g suro.

Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més Sb (III) que Sb (V), no obstant, en presència d'interferències d'arsènic, Sb(III) disminueix en canvi Sb(V) augmenta.

La capacitat d'adsorció mitjana de l'antimoni (al voltant de 0,5 mg Sb/g suro) és 10 vegades superior a l'adsorció mitjana d'arsènic (aproximadament 0,05 mg As/g suro).

No obstant, en la relació entre adsorbat i adsorbent (1:1000 p/p), s'han assolit uns nivells de rendiment per a Sb (III) d'aproximadament el 90%. En el cas del Sb (V) oscil·la sobre el 40% i en l'arsènic el rendiment és menyspreable en ambdós estats d'oxidació.

²¹ La relació de mostra es de 1:10 per a l'arsènic i 1:100 per a l'antimoni, perquè en aquest últim s'esperen majors concentracions.

²² En les mostres d'arsènic s'utilitza Gal·li (Ga) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les

interferències, ja que té una massa propera a la de l'As.

²³ En les mostres d'antimoni s'utilitza Indi (In) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les interferències ja que té una massa propera a la del Sb.

(FIGURA2)

Per tant, en aquestes condicions, es pot afirmar el suro resulta un bon adsorbent per Sb (III) a baixes concentracions.

Influència del pH

En el cas de l'arsènic no s'identifiquen patrons associats a l'adsorció segons el pH. Tot i això és probable que al tenir uns resultats d'adsorció tant baixos ($<0,1 \text{ mg As/g suro}$) els marges d'error de la metodologia provoquin desviacions amplificades per l'escala.

En canvi en l'antimoni, s'identifiquen patrons associats al pH. Si es compara la corba amb el diagrama d'espècies es troba una relació directa entre l'abundància d'algunes espècies i la capacitat d'adsorció. Per l'Sb(III) s'adsorbeix Sb(OH)_3 i per Sb(V) s'adsorbeix Sb(OH)_5 , en concret l'adsorció disminueix en presència d'espècies amb càrrega negativa i es veu afavorida amb espècies neutres.

Influència de la temperatura

Amb l'increment de la temperatura a 45°C es produeix un augment de l'adsorció del 18,6% per el Sb (III) i del 15,7% per el Sb (V). Aquestes dades s'expressen en tant per cent respecte als resultats obtinguts en les mostres analitzades a temperatura ambient (0,8 mg Sb/g ads i 0,2, respectivament).

L'augment d'adsorció es insignificant, en canvi, l'increment dels costos econòmics per augmentar un cabal mig de $20000 \text{ m}^3/\text{anuals}$ serien de 31.400€, per tant, amb l'aplicació d'aquesta variable, es perdria un dels principals beneficis del suro com a bioadsorbent: procés econòmic. Segons aquests resultats, es descarta analitzar temperatures més elevades i s'elimina la temperatura com a variable a modificar en l'adsorció.

Interferències per anions

Com es veu en la figura 3. l'arsènic les interferències produeixen una disminució de l'adsorció als dos estats d'oxidació.

(FIGURA 3)

L'As(III) es veu més afectat, ja que arriba a perdre la totalitat de la seva capacitat d'adsorció. En el cas de l'As(V) l'adsorció es veu reduïda de $0,083 \text{ mg As/g d'adsorbent}$ a menys de 0,02.

Això pot ser degut a la competència provocada pels anions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} i NO_3^- amb els oxianions que produeix l'arsènic.

A diferència de l'arsènic, l'antimoni es veu afavorit per aquestes interferències. (veure figura 4)

(FIGURA 4)

En el cas de Sb(III), la diferència respecte a les condicions sense interferències, es lleugerament superior, no obstant, es considera menyspreable.

Però en l'Sb(V) hi ha un increment major, es passa de de 0,2 mg Sb /g d'adsorbent a 0,35 aproximadament.

Espectre IR del suro

L'espectre es manté igual, amb la excepció d'un pic al nombre d'ona 2.360 cm⁻¹ que pertany a la vibració d'un enllaç nitril (C≡N). (Veure figura 5). És de suposar que la presència d'aquest enllaç és deguda al pretractament del suro i que, per tant, ve de l'àcid nítric, que queda adsorbit per enllaços febles al suro. Probablement aquest nitrogen quedi retengut perquè interaccioni amb els protons de la suberina, ja que és un punt on hi pot haver intercanvi d'ions.

(FIGURA 5)

Arsènic: Tant en As (III) com As (V), desapareix el pic diferencial per al l'enllaç nitril.

Antimoni: En Sb (III) pràcticament desapareix el pic de l'enllaç nitril, en canvi en l'Sb (V), tot i que disminueix, encara es pot identificar.

Per tant, en el cas de l'adsorció d'antimoni, es pot deduir que el pic de l'enllaç nitril disminueix perquè queda ocupat per

l'antimoni adsorbit, de forma que l'antimoni reaccionaria amb el nitrogen retengut.

Per altra banda, en el cas de l'arsènic, els pics desapareixen en ambdós casos, en aquest cas, tot i que l'adsorció es manté molt baixa, es detecta adsorció en aquest punt. Una possible explicació seria que la interacció amb aquest nitrogen fos l'únic lloc on es produeix la seva adsorció.

Interpretació dels resultats:

És possible que els diferents resultats d'adsorció per l'arsènic i l'antimoni siguin deguts a les diferències en l'estructura molecular. L'antimoni presenta un nucli atòmic més gran i ocupa més espai, per tant, els ions hidroxils queden més allunyats del nucli i es faciliten espais que el fan més accessible; augmentant les possibilitats d'adsorció. En canvi, en l'arsènic, els protons (H⁺) queden més propers al nucli i estan més compactats. Això explicaria que l'antimoni doni resultats més elevats en l'adsorció i, en canvi, en l'arsènic siguin tan baixos. A més, la càrrega neutra de l'antimoni pot facilitar les interaccions amb els anions del suro.

4. Conclusions

El suro presenta millors resultats d'adsorció per l'antimoni que per l'arsènic, i en concret, aquesta millora quan es tracta del Sb (III). Per tant, com a bioadsorbent té propietats selectives. Tot i així, comparat amb altres

adsorbents, la capacitat d'adsorció per ambdós metal·loides es força baixa.

El pH té un paper important, especialment en el cas de l'antimoni, donat que hi ha canvis en les formes químiques predominants de cada espècie d'antimoni, la qual cosa ens permet aconseguir una separació d'aquestes espècies, anomenada especiació. Tot i que l'augment màxim es produeix en Sb (III) passant de 0,74 mg/g a 0,81 mg/g, no és un increment notable, i en canvi baixa de forma important l'adsorció de Sb (V).

La temperatura no és un factor decisiu en l'adsorció, no només perquè resulta poc efectiva, sinó perquè el cost econòmic que s'hauria d'assumir per augmentar-la (com a mínim fins a 45°C) no és rentable si el que volem es un mètode d'adsorció econòmic i sostenible.

Les interferències produïdes pels anions augmenten l'adsorció en l'antimoni i la disminueixen, encara més en l'arsènic, fins i tot, en As (III) s'acaba perdent totalment la capacitat d'adsorció. Això millora la capacitat selectiva del suro.

Els espectres IR permet veure l'adsorció dels metal·loides estudiats gràcies al pretractament del suro amb HNO_3^- , nitrogen del qual queda adsorbit al suro permetent l'adsorció posterior de l'antimoni i l'arsènic.

Finalment, es conclou que el suro pot ser d'utilitat com a bioadsorbent selectiu per l'antimoni, especialment en Sb (III). Es

descarta l'aplicació del suro per l'adsorció d'arsènic, però gràcies a la selectivitat d'aquest, permet crear mètodes d'extracció d'antimoni separant-los de l'arsènic.

Ja que l'adsorció d'antimoni resulta efectiva a baixes concentracions, seria útil la utilització com a postractament d'altres mètodes efectius a altes concentracions, els quals perden efectivitat quan la concentració disminueix. Això ajudaria a ajustar els nivells a la legislació, cada cop més estricta, i a abaixar el cost econòmic amb un material sostenible que millora l'entorn i que, a més, redueix els nivells de CO_2 , responsable de l'efecte hivernacle.

També podria facilitar la recuperació de l'antimoni com a material reciclat amb certa puresa elevada. A nivell ambiental, això serviria per recircular aquest metal·loide en el cicle de l'antimoni en comptes de contribuir a la mobilització d'aquest a causa de la continua extracció que busca cobrir la demanda actual. A més, el fet de recuperar un material amb valor econòmic, pot incentivar el sector empresarial per aplicar aquest mètode d'eliminació d'antimoni al medi ambient.

5. Bibliografia

(ATSDR) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human Services; 2007.

Basarte, F., Cantos, M., García, T., Molí, N. & Rodríguez, J. Estructura de la matèria. En Química I, p.101. Barcelona: Edebé; 2008.

Bitton, G. Wastewater microbiology. 2d ed. Wiley Series in Ecological and applied microbiology; 1999.

Luffiego, M., Herrero, F., Alonso, F., Milicua, M., Moreno, M., Peral, C. & Pérez, M. (2005). La hidrosfera. Problemática y gestión sostenible. A Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, p.131. Consejería de Educación Gobierno de Cantabria.

Bugalho, M.N., Caldeira, M.C., Pereira, J.S., Aronson, J., Pausas, J. Mediterranean cork oak savannas require human use to sustain biodiversity and ecosystem services. Frontiers in Ecology and the Environment; 2011;(9), 278-286.

(ASTDR) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña toxicológica del antimonio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública; 1992.

Domínguez, M.R. (2016) (Treball de fi de grau). Avaluació de la capacitat d'adsorció d'antimoni en solució aquosa mitjançant el suro com a bio(adsorbent). Universitat autònoma de Barcelona, Barcelona

Figures i taules pendents d'incloure a l'article científic (maquetació)

Taula 1. Proporció de volums per preparar dissolucions de 50ml amb interferents per anions a 10ppm per l'antimoni i 6,1ppm per l'arsènic. Tamponades a pH 5,6.

	Arsènic (III) i (V)	Antimoni (III) i (V)
Solució adsorbat a 100 ppm (ml)	3,05	5
Interferent anió a 0,5 M (ml)	1,64	1,64
Solució tampó pH 5,6 (ml)	45,31	43,36

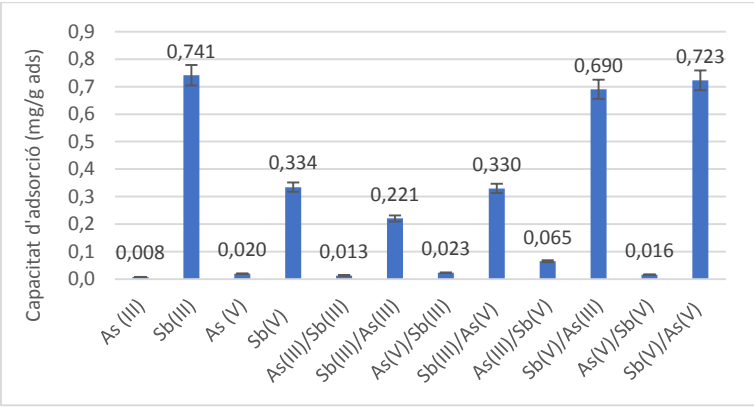


Figura 1. Comparació de la capacitat d'adsorció per arsènic i antimoni i les interferències entre ells.

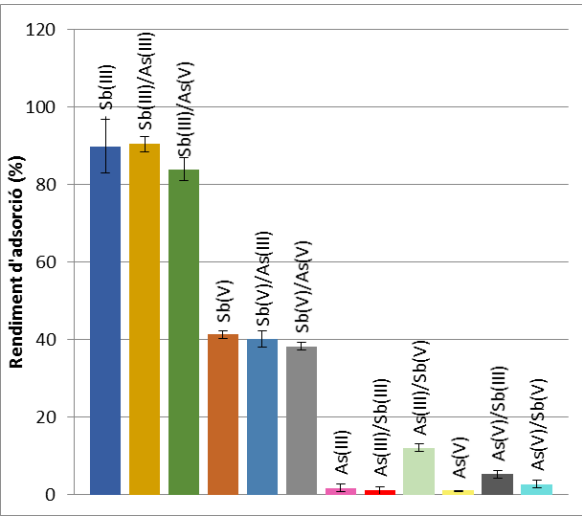


Figura 2. Rendiments d'adsorció (%) respecte a la diferència de concentracions abans i després de l'adsorció en una proporció 1:1000 (p adsorbat: p adsorbent).

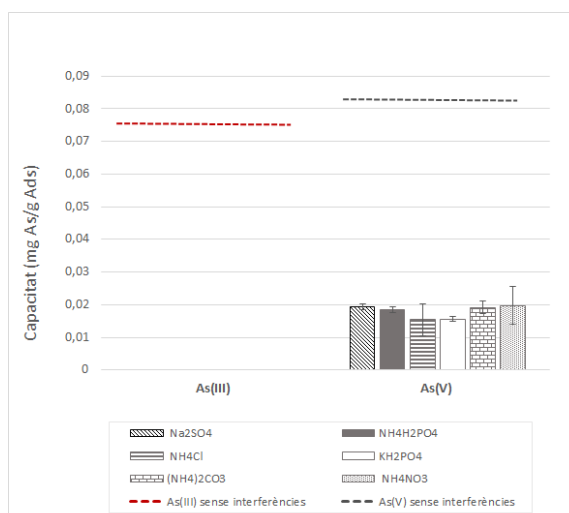


Figura 3. Capacitat d'adsorció del suro per As (III) i As (V) en presència d'interferències per anions

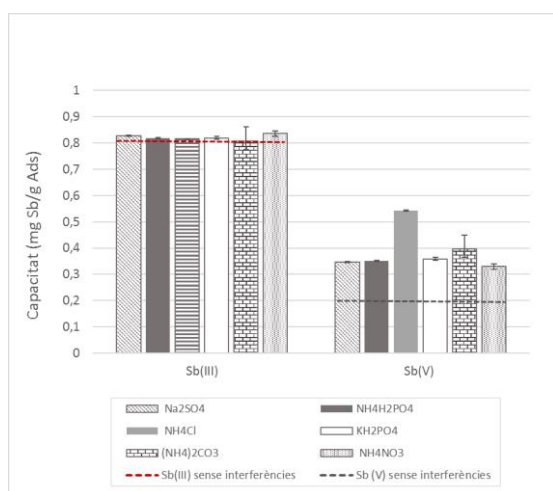


Figura 4. Capacitat d'adsorció del suro per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències per anions

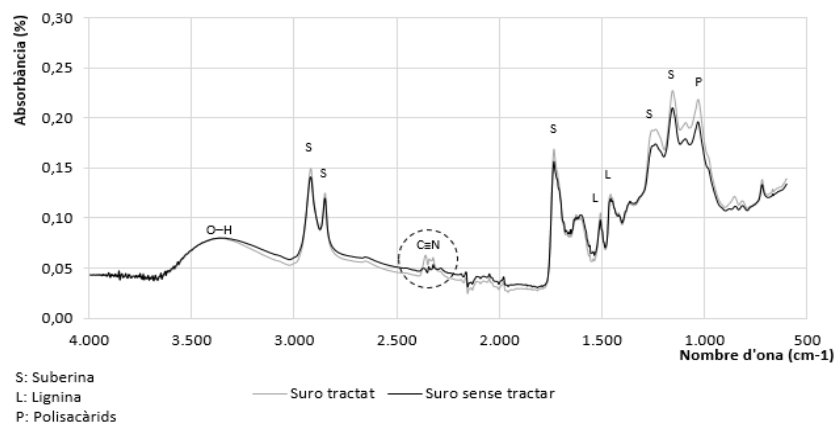


Figura 5. Comparació dels espectres ATR-FTIR del suro pretractat amb HNO₃ i suro sense pretractament

12. Annex

A continuació es mostra a la figura 12.1 una comparació de l'espectre ATR-FTIR del suro amb les 4 combinacions possibles d'ambdues espècies.

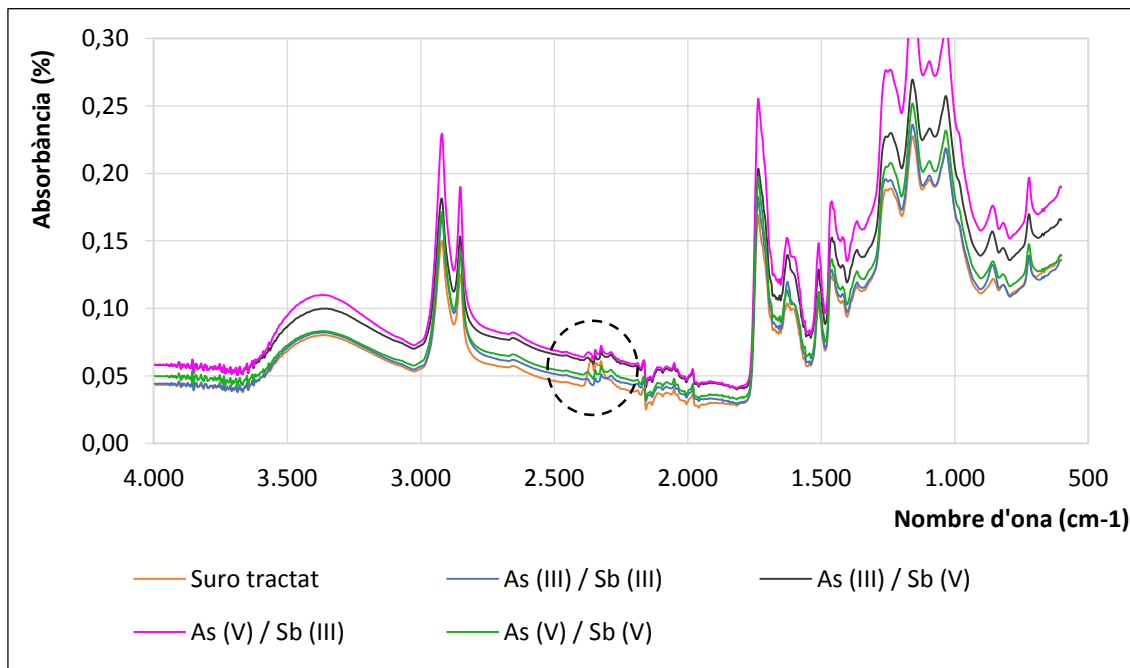


Figura 12.1 Comparació d'espectres ATR-FTIR del suro amb les interferències de Sb i As.

Tal com es va dir a l'apartat de resultats i discussió, per a les interferències de Sb i As, l'únic puc un s'observen canvis destacables és també a un nombre d'ona 2.360 cm^{-1} que pertany a la vibració d'un enllaç nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$), proporcionat pel pretractament del suro amb HNO_3 .

Procediment per a l'eliminació de punts discordants per a les repeticions:

Per tal d'eliminar aquells valors (dels replicats) que són discordants de forma estadísticament correcte es procedeix a aplicar, en tots els casos, el criteri de Grubbs. Aplicant aquest criteri i comparant el resultat amb el valor tabulat a la taula corresponent s'eliminen els valors discordants amb un 95% de confiança.

Tabla 12.1 Resultats d'adsorció per As.

		CONCENTRACIÓ PLASMA LAB (PPB)	FACTOR DILUCIÓ	CONCENTRACIÓ PPB	CONCENTRACIÓ PPM	DIFERÈNCIA	CAPACITAT	MITJANA
As(III)☐	7☐FG	46,45	100	4645	4,645	0,062	0,00613618	0,0077
	8☐FG	46,14	100	4614	4,614	0,093	0,00920428	
	9☐FG	48,32	100	4832	4,832	-0,125	-0,0123713	
As(V)☐	10☐FG	53	100	5300	5,3	0,199	0,01969517	0,0197
	11☐FG	55,48	100	5548	5,548	-0,049	-0,0048496	
	12☐FG	56,24	100	5624	5,624	-0,125	-0,0123713	
Sb(V)/As(V)	13☐FG	55,97	100	5597	5,597	0,074	0,00732383	0,0126
	14☐FG	55,47	100	5547	5,547	0,124	0,01227237	
	15☐FG	54,86	100	5486	5,486	0,185	0,01830958	
Sb(III)/As(III)	16☐FG	44,83	100	4483	4,483	0,196	0,01939826	0,0161
	17☐FG	45,41	100	4541	4,541	0,138	0,01365796	
	18☐FG	45,26	100	4526	4,526	0,153	0,01514252	
Sb(V)/As(III)	19☐FG	47,53	100	4753	4,753	0,678	0,06710214	0,0647
	20☐FG	48,72	100	4872	4,872	0,559	0,05532462	
	21☐FG	47,06	100	4706	4,706	0,725	0,07175376	
Sb(III)/As(V)	22☐FG	53,28	100	5328	5,328	0,308	0,03048298	0,0233
	23☐FG	55,2	100	5520	5,52	0,116	0,0114806	
	24☐FG	53,53	100	5353	5,353	0,283	0,02800871	
	As(III)☐	47,07	100	4707	4,707			
	As(V)☐	54,99	100	5499	5,499			
	Sb(III)/As(III)	46,79	100	4679	4,679			
	Sb(V)/As(V)	56,71	100	5671	5,671			
	Sb(III)/As(V)	56,36	100	5636	5,636			
	Sb(V)/As(III)	54,31	100	5431	5,431			

Tabla 12.2 Rendiments d'adsorció per As

	Desviació	CI	cf	Rendiment	Mitjana Rendiment
As(III)☐	0,00217	0,0118	0,0116	1,32	1,65
			0,0115	1,98	
			0,0121	-2,66	
As(V)☐		0,0137	0,0133	3,62	3,62
			0,0139	-0,89	
			0,0141	-2,27	
As(V)/Sb(V)	0,00550	0,0142	0,0140	1,30	2,72
			0,0139	2,19	
			0,0137	3,26	
As(III)/Sb(III)	0,00298	0,0117	0,0112	4,19	3,47
			0,0114	2,95	
			0,0113	3,27	
As(III)/Sb(V)	0,00847	0,0136	0,0119	12,48	12,04
			0,0122	10,29	
			0,0118	13,35	
As(V)/Sb(III)	0,01033	0,0141	0,0133	5,46	5,24
			0,0138	2,06	
			0,0134	5,02	

Tabla 12.3 Resultats d'adsorció per Sb

		CONCENTRACIÓ PLASMA LAB (PPB)	FACTOR DILUCIÓ	CONCENTRACIÓ (PPB)	CONCENTRACIÓ (PPM)	DIFERÈNCIA	CAPACITAT	MITJANA
Sb(III)	TFG1	10,24	100	1024,0	1,024	7,30	0,713	0,741
	TFG2	13,23	100	1323,0	1,323	7,00	0,695	
	TFG3	1,63	100	162,5	0,163	8,16	0,815	
Sb(V)	TFG4	48,52	100	4852,0	4,852	3,31	0,328	0,334
	TFG5	15,54	100	1554,0	1,554	6,61	0,651	
	TFG6	47,29	100	4729,0	4,729	3,43	0,341	
Sb(III)/As(III)	TFG13	13,27	100	1327,0	1,327	5,78	0,577	0,221
	TFG14	50,06	100	5006,0	5,006	2,10	0,208	
	TFG15	47,58	100	4758,0	4,758	2,35	0,234	
Sb(V)/As(V)	TFG16	7,40	100	740,2	0,740	7,17	0,714	0,723
	TFG17	5,88	100	588,1	0,588	7,32	0,732	
	TFG18	6,89	100	689,0	0,689	7,22	0,722	
Sb(III)/As(V)	TFG19	49,89	100	4989,0	4,989	3,25	0,325	0,330
	TFG20	51,59	100	5159,0	5,159	3,08	0,307	
	TFG21	46,62	100	4662,0	4,662	3,58	0,358	
Sb(V)/As(III)	TFG22	13,78	100	1378,0	1,378	6,88	0,683	0,690
	TFG23	10,74	100	1074,0	1,074	7,18	0,713	
	TFG24	14,99	100	1499,0	1,499	6,75	0,675	
	Sb(III)	83,22	100	8322,0	8,322			
	Sb(V)	81,60	100	8160,0	8,160			
	Sb(V)/As(V)	79,12	100	7912,0	7,912			
	Sb(III)/As(III)	71,04	100	7104,0	7,104			
	Sb(V)/As(III)	82,53	100	8253,0	8,253			
	Sb(III)/As(V)	82,40	100	8240,0	8,240			

Tabla 12.4 Rendiments d'adsorció per Sb.

	Desviació	Ci	cf	Rendiment	Mitjana Rendiment (%)
Sb(III)	0,065	0,021	0,003	87,695	89,95
			0,003	84,102	
			0,000	98,047	
Sb(V)	0,009	0,020	0,012	40,539	41,29
			0,004	80,956	
			0,012	42,047	
Sb(III)/As(III)	0,018	0,020	0,003	83,228	38,30
			0,013	36,729	
			0,012	39,863	
Sb(V)/As(V)	0,009	0,018	0,002	89,581	90,53
			0,001	91,722	
			0,002	90,301	
Sb(III)/As(V)	0,026	0,021	0,012	39,549	40,18
			0,013	37,489	
			0,012	43,511	
Sb(V)/As(III)	0,020	0,021	0,003	83,277	84,02
			0,003	86,966	
			0,004	81,808	

Bibliografia

- (ATSDR) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human Services; 2007
- (ASTDR) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña toxicológica del antimonio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública; 1992
- Abernathy, C. O., Liu, Y. P., Longfellow, D., Aposhian, H. V., Beck, B., Fowler, B., Waalkes, M. Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environmental Health Perspectives*. 1999; 107(7): 593–597.
- Ainsworth, N., Cooke, J. & Johnson, M. Distribution of antimony in contaminated grassland: Small mammals and invertebrates. *Environmental Pollution*, 1990: pp.79–87.
- Bartha, R.. Atlas RM. Ecología microbiana y microbiología ambiental, Pearson Educación SA. 2002; pp.167-180. 4ª ed
- Basarte, F., Cantos, M., García, T., Molí, N. & Rodríguez, J. Estructura de la matèria. En Química I, p.101. Barcelona: Edebé.; 2008.
- Bashir, S.; Sharma, Y.; Irshad, M.; Gupta, S. D., Dogra, T. D. Arsenic-induced cell death in liver and brain of experimental rats. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*. 2006; 98:38-43
- Bell FG. Environmental geology and health. *Environmental geology: Principles and practice*. Blackwell Science. 1998; 487–500
- Bitton, G. Wastewater microbiology. 2d ed. Wiley Series in Ecological and applied microbiology; 1999.
- Bonafeu, M., Costa, M., Ferrer, M., Estrada, M. & Roger, E. La hidrosfera. A Ciències de la Terra i del Medi Ambient 2, p.36. Barcelona: Castellnou; 2009
- Bugalho, M.N., Caldeira, M.C., Pereira, J.S., Aronson, J., Pausas, J. Mediterranean cork oak savannas require human use to sustain biodiversity and ecosystem services. *Frontiers in Ecology and the Environment*; 2011;(9), 278-286.
- Byrd, J. Comparative geochemistries of arsenic and antimony in rivers and estuaries. *Science of the Total Environment*; 1990: pp.301–314.
- Cajigas, A. La evolución de la depuración de las aguas residuales urbanas en España; 2012
- Casadevall, P. (1976). El suro. Què és. Per què serveix. Universitat Politècnica de Barcelona; 1976: pp. 43-44
- DeZuane, J. (1997). Manual en Calidad del Agua Potable, pp.172-174.
- Díaz-Fernández, PM, Jimenez MP, Catalan GB, Martin S, Gil LA. (1995) Regiones de procedencia de *Quercus suber* L. Madrid:Icona
- DIRECTIVA (UE) 2015/1787 DE LA COMISIÓN de 6 de octubre de 2015 por la que se modifican los anexos II y III de la Directiva 98/83/CE del Consejo, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

- Djurić, D., Thomas, G. Y Lie, R. (1962). The distribution and excretion of trivalent antimony in the rat following inhalation. *Internationales Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene*, pp.529-545.
- DOGC (2007). Diari oficial de la Generalitat de Catalunya. ACA. Núm. 4818 – 9.2.2007 5013.
- Domínguez, M.R. (2016) (Treball de fi de grau). Avaluació de la capacitat d'adsorció d'antimoni en solució aquosa mitjançant el suro com a bio(adsorbent). Universitat autònoma de Barcelona, Barcelona
- Domy, A. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2nd Edition, pp.123-132.
- Filella, M., Belzile, N. & Chen, W. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, pp.125–176.
- Gale, M., Reddy, R., Y Graetz, D. "Phosphorus Retention by Wetland Soils Used for Treated Wastewater Disposal." *Journal of Environmental Quality*, 23 (pp.370-377), 1994.
- Gebel T. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicology* 2000;144:155–62
- Gerhardsson L., Brune D., Nordberg G. & Wester P. (1982) Antimony in lung, liver and kidney tissue from deceased smelter workers. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, pp.201-208.
- Gorby MS. Arsenic in human medicine. In: Nriagu JO (ed) *Arsenic in the environment: Part II. Human health and ecosystem effects* 27. New York: Wiley; 1994
- Gough, L., Shacklette, T. & Case, A. (1979). Element Concentrations Toxic to Plants, Animals, and Man. *Geological Survey Bulletin*, 1466.
- Health Council of the Netherlands, Independent scientific advisory body for government and parliament (2011)d
- Hispagua. *Ingeniería Civil* 168/2012.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W. & Stingeder G. (2004). Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. *Pure Appl. Chem.*76, pp.415 – 442.
- http://hispagua.cedex.es/sites/default/files/hispagua_articulo/Ingcivil/P-009-020.pdf
- Leffler, P., Gerhardsson, L., Brune, D. & Nordberg, G. (1984). Lung retention of antimony and arsenic in hamsters after the intratracheal instillation of industrial dust. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, pp.245-251.
- Liu J, Zheng B, Aposhian HV, et al. Chronic arsenic poisoning from burning high-arsenic-containing coal in Guizhou, China. *Environmental Health Perspectives*. 2002; 110 (2): 119-122.
- Luffiego, M., Herrero, F., Alonso, F., Milicua, M., Moreno, M., Peral, C. & Pérez, M. (2005). La hidrosfera. Problemática y gestión sostenible. *A Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente*, p.131. Consejería de Educación Gobierno de Cantabria.
- Machado, R., Carvalho, J.R. & Correia, M.J.N. (2002) Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1340-1348
- Madigan, M., Martinko, J., Dunlap, P. & Clark, D. (2009). Brock, biología de los microorganismos, 12ª ed., Pearson Educación SA.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D. & Patrick W.H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ Sci Technol*, 25: 1414-1419

- Mayes, W., Batty, L., Younger, P., Jarvis, P., Kõiv, M., Vohla, C. & Mander, U. (2009). Wetland treatment at extremes of pH: a review. *Science of the Total Environment*, 407(13), pp. 3944-3957.
- Miller, N. & Miller, C. (2015). Statistics of repeated measurements. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (Sixth Edition)(pp.17-24). London: PEARSON.
- Morillo, D.M. (2013) (Tesis doctoral). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as arsenic adsorbent. Development of nanofiber SPION supports and arsenic speciation using synchrotron and hyphenated techniques, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.
- Najim, A., Sharquie, E. & Farjou, B. (1998). Zinc Sulphate in the Treatment of Cutaneous Leishmaniasis: an in Vitro and Animal Study. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, pp.831-837.
- Neri, S., Carvalho, C., Alves, N., & Coelho, M. (2015). Noteworthy Method for Direct Determination of SbIII and Total Inorganic Antimony in Natural Waters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp.985-991. <https://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150062>
- Ortega Carnicer, J., Ruiz Lorenzo, F., Mañas García, D., & Ceres Alabau, F. Torsades de Pointes precoces y elevación sérica de la troponina I debidas a intoxicación aguda por arsénico. *Medicina Intensiva*. 2006; 30(2): 77-80.
- Palmisano, A. & Barlaz, A. (1996). *A Microbiology of Extreme & Unusual Environments*, pp.122-123. CRC Press.
- Pereira, H., 2007. *Cork*. Elsevier Science B.V., Amsterdam
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, BOE.
- Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, BOE.
- Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, BOE.
- Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, BOE.
- Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., Gabarrell, X., Rieradevall, J., 2012a. Environmental analysis of cork granulate production in Catalonia e Northern Spain, *Resources. Conservation and Recycling* 58, 132-142.
- Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., Gabarrell, X., Rieradevall, J., 2013. Integrated environmental analysis of the main cork products Southern Europe (Catalonia - Spain, *Resources*). *Journal of Cleaner Production* 51, 289-298.
- Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., Rieradevall, J., & Gabarrell, X. Environmental analysis of the production of natural cork stoppers in Southern Europe (Catalonia – Spain). *Journal of Cleaner Production*. 2010.
- Silva, S., Sabino, M., Fernandes, E., Correlo, V., Boesel, L. and Reis, R. (2005). Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50(6), pp.345-365.
- Singh, N., Kumar, D., & Sahu, A. P. Arsenic in the environment: effects on human health and possible prevention. *Journal of Environmental Biology*. 2007; 28(2): 359.

- Smedley, Pauline; Kinniburgh, David. 2005 Arsenic in groundwater and the environment. In: Selinus, O.; Alloway, B.; Centeno, J.A.; Finkelman, R.B.; Fuge, R.; Lindh, U.; Smedley, P.L., (eds.) Essentials of medical geology : impacts of the natural environment on public health. Amsterdam; London, UK, Elsevier, 263-299
- Suárez Solá M.L., González-Delgado F.J., González Weller D., Rubio Armendáriz C., Hardisson de la Torre A. Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. Cuad. med. Forense. 2004; (35): 05-14.
- Sundar, S. & Chakravarty, J. (2010). Antimony Toxicity. -, de International Journal of Environmental Research and Public Health. ISSN 1660-4601. www.mdpi.com/journal/ijerph
- Tejada-Tovar, Candelaria, Villabona-Ortiz, Ángel, & Garcés-Jaraba, Luz. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. Tecno Lógicas, 18(34), 109-123
- Tschan, M., Robinson, H. & Schulin, R. (2009). Antimony in the soil-plant system – a review. Environmental Chemistry, pp.106–115.
- TUSELL, J., Garcia, R. 2008. Gestió. de la sureda. Manual didàctic. Consorci Forestal de Catalunya.
- UNICEF.(juliol 20, 2004). Informe Anual de l'UNICEF 2003. https://books.google.es/books?id=2_gN37kwTjC&pg=PA6&dq=informe+anual+del+unicef+2003&hl=ca&sa=X&ved=0ahUKEwjOy84z_bSAhUBLhQKHU6NCjQQ6AEIGzAA#v=onepage&q&f=false
- USEPA. (2005). Niveles Máximos de Contaminantes, pp. 121-132
- Vijayaraghavan K, Yun Y-sang. Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology Advances. 2008;26:266 -291
- Volesky, B. 1990. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. En: Biosorption of Heavy Metals. B. Volesky (ed.). CRC Press. Boca Raton, FL. pp. 7-44.
- Walter, J. (1979). Control de calidad del agua, procesos fisicoquímicos. Barcelona: Reverté
- Weiss, D. & Khondoker, R. (2013). Evaluation of As(III) and Sb(III) adsorption to paddy soils from irrigated rice fields in Bangladesh. Journal of the Brazilian Chemical Society, pp.690-694. <https://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130074>
- WHO. World Health Organization. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water: Exposure and health effects. Geneva, 2001: 84.
- Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment. Berlin: De Gruyter.
- Yuan, C., Chiang, T. (2007) The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier, Chemosphere 67. (pp.1533-1542).
- Zinkus, G.A., Byers, W.D., Doerr, W.W., 1998. Identify appropriate water reclamation technologies. Chem. Eng. Prog. 94, 19-31